

# 졸겔법과 자가조립법을 통해 제조된 메조포러스 SiO<sub>2</sub> 박막의 트라이볼로지 특성

신윤하 · 김지훈 · 김지만\* · 김태성 · 이영제<sup>†</sup>

성균관대학교 기계공학부, \*성균관대학교 화학과

## The Tribological Behaviors of Mesoporous SiO<sub>2</sub> Thin Film Formed by Sol-Gel and Self-Assembly Method

Yun-Ha Shin, Ji-Hoon Kim, Ji-Man Kim\*, Tae-Sung Kim and Young-Ze Lee<sup>†</sup>

*Dept. of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University*

*\*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University*

**Abstract** – Frictional characteristics of mesoporous SiO<sub>2</sub> thin films were evaluated with different pore sizes. The films were manufactured by sol-gel and self-assembly methods to have a porous structure. The pores on the surface may play as the outlet of wear particle and the storage of lubricant so that the surface interactions could be improved. The pores were exposed on the surface by chemical mechanical polishing (CMP) or plasma-etching after forming the porous films. The ball-on-disk tests with mesoporous SiO<sub>2</sub> thin films on glass specimen were conducted at sliding speed of 15 rpm and a load of 0.26 N. The results show considerable dependency of friction on pore size of mesoporous SiO<sub>2</sub> thin films. The friction coefficient decreased as increasing the pore size. CMP process was very useful to expose the pores on the surface.

**Key words** – mesoporous silica films, friction, ball-on-disk, CMP, plasma etching, sol-gel method, self-assembly method, surfactants, F127, CTABr.

### 1. 서 론

메조포러스 구조를 갖는 박막은 표면의 접촉에 긍정적인 기여를 한다. 박막 내의 기공은 오일, 카본 등의 윤활제를 포함 할 수 있고, 이를 통해 좋은 마찰, 마멸 특성을 갖는다. 이러한 메조포러스 박막은 졸겔법과 자가 조립법을 통해 저온에서 쉽게 제조할 수 있다[1,2]. 박막 내 메조포러스 구조는 Liquid-Crystal Template 메커니즘에 의하여 형성된다[3,4]. 박막의 제조 과정에서 가장 중요한 것은 더 좋은 기계적인 성능을 갖도록 기공의 구조 및 크기를 제어 하는 것이다. 이번 연구를 통해, 각각 계면활성제 F127 (Pluronic polyol F127)과 CTABr (Cetyltrimethylammonium Bromide)을 구조유도체로 사용하여 박막을 제조 하였다. CMP (Chemical

Mechanical Polishing)과 플라즈마 에칭 (Plasma Etching)을 통해 표면 처리를 하였고, Ball-on Disk 타입의 실험장치를 이용하여 마찰 성능을 평가하였다[5].

### 2. 메조포러스 박막의 제조 및 실험

메조포러스 박막은 실리카 (SiO<sub>2</sub>)를 원료로 사용하여, 각각 계면활성제 F127과 CTABr를 통해 유리와 실리콘 웨이퍼 모재 위에 졸겔법으로 합성하였다[1]. 먼저 에탄올에 염산과 실리카 소스로 사용되는 TEOS (Tetraethylorthosilicate, 98%)를 섞은 뒤 환류를 통해 TEOS를 수화 시켰다. 이를 상온에서 냉각한 후 계면활성제를 첨가하고 스펀 코팅을 수행하였다. 24시간의 숙성 단계를 거친 후 450°C 열처리를 통해 유기물인 계면활성제를 태워 메조포러스 구조를 가지는 박막을 제조하였다. 계면 활성제의 종류에 따라서 박막은 다른 크기

<sup>†</sup>주저자 · 책임저자 : yzlee@skku.edu

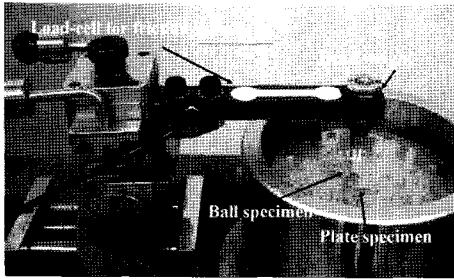


Fig. 1. sliding friction tester.

의 기공을 갖는다. XRD를 이용하여 분석한 결과, 계면 활성제 F127을 통해서 8 nm 크기의 기공을 가지는 메조포러스 구조가 형성되었고, 계면활성제 CTABr을 통해서 3 nm 크기의 기공을 갖는 메조포러스 구조가 형성 되었다. F127 박막의 두께는 230 nm, CTABr의 경우 900 nm 였다. 박막의 합성 후, 메조포러스 박막내 기공을 표면으로 드러내기 위해 CMP와 플라즈마 에칭을 통해 표면처리를 하였다.

박막의 마찰 및 마멸 성능을 살펴보기 위해 Fig. 1. 과 같은 Ball-on-Disk 형태의 미끄럼 시험기를 사용하였다. 하중이 전달되는 고정된 볼 시편은 베어링 강 (AISI 52100, 직경 10 mm, 경도 62HRC, 표면조도 0.02 μm Ra)을 사용하였고, 하부 디스크 시편은 메조포러스 SiO<sub>2</sub> 박막이 형성된 유리 및 실리콘 웨이퍼 모재를 사용하였다. 미끄럼 속도는 15 rpm 이었고 하중은 0.26 N, 마모 트랙의 직경은 30 mm였다. 실험 도중에 시험기에 부착된 로드셀에 의해 마찰력을 측정하였다.

## 2. 실험 결과 및 고찰

졸겔법에 의해 메조포러스 박막을 제조한 후 표면조도계(Tencor Alpha-Step 500)로 표면조도를 측정하였다. CTABr 박막의 표면조도는 2.9 nm (Ra), F127 박막은 1.9 nm (Ra)였다. Fig. 2는 유리 위에 F127과 CTABr을 통해 각각 증착한 메조포러스 박막의 마찰계수 변화를 나타낸다. F127 박막의 마찰계수가 CTABr 박막의 마찰계수보다 상대적으로 큰 것을 볼 수 있다. 또한 두 종류의 박막 모두 박막을 증착하지 않은 유리 시편 보다 낮은 마찰계수를 갖는 것을 볼 수 있다. 이를 통해 메조포러스 박막이 마찰력 저감 효과를 갖고 있음을 확인 할 수 있다.

박막 내 기공을 제어하기 위해 플라즈마 에칭으로 표면을 처리 하였다. 플라즈마 에칭은 120 sec 동안 PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposi-

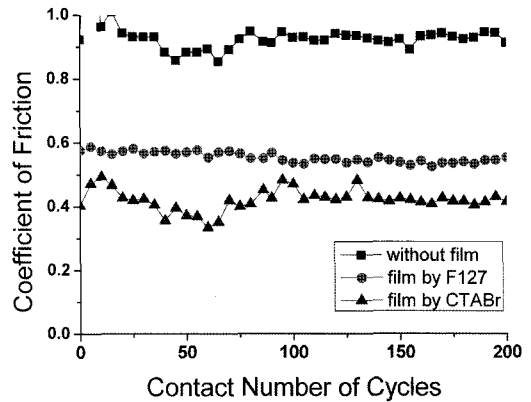


Fig. 2. Friction coefficients of the porous films on glass using the surfactants of CTABr and F127.

tion)를 이용해 수행되었다. 표면 처리 전 박막의 두께는 F127은 230 nm, CTABr은 900 nm이었다. 플라즈마 에칭을 수행한 후 F127박막과 CTABr박막의 두께는 각각 200 nm와 860 nm로 변화 하였다. 플라즈마 에칭 전후 표면조도 변화는 없었다. Fig. 3은 플라즈마 에칭 후 마찰계수의 변화를 나타낸다. 에칭된 메조포러스 박막의 마찰계수 변화는 에칭 처리를 거치지 않은 박막의 마찰계수 변화와 매우 유사하다. 플라즈마 에칭은 마찰계수에 거의 영향을 미치지 못함을 확인 할 수 있다.

박막의 거친 돌기들을 제거 하기 위해서 CMP를 이용해 메조포러스 박막의 표면 처리를 하였다. CMP 처리 후 박막의 표면조도는 F127 박막의 경우 0.86 nm, CTABr 박막의 경우 0.44 nm로 표면이 매끄러워 진 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 4는 CMP 처리 이후 메조포러스 박막의 마찰 계수 변화를 나타내고 있다.

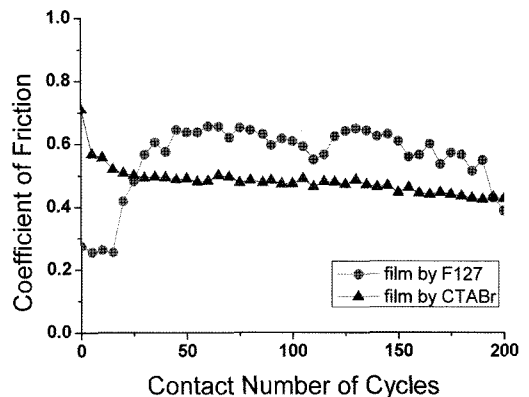


Fig. 3. Friction coefficients of the porous films with F127 and CTABr after the etching process.

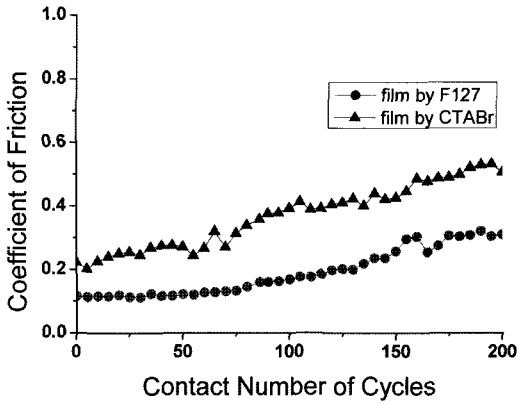


Fig. 4. Friction coefficients of the porous films after CMP process.

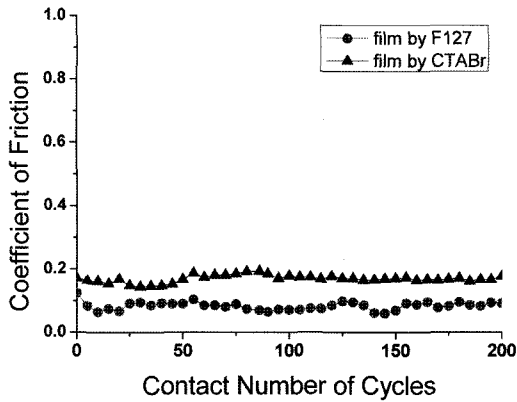


Fig. 5. Friction coefficients of the porous films after CMP process with mineral oil.

상대적으로 더 큰 크기의 기공을 가지고 있는 박막이 더 작은 크기의 기공을 가지고 있는 박막에 비해 낮은 마찰 계수 값을 보이고 있다. F127 메조포러스 박막의 기공 크기는 8 nm, CTABr 메조포러스 박막의 기공 크기는 3 nm이다. 상대운동이 지속 되면서 박막은 손상되고 파괴되어 마찰 계수 값이 점차 높아 지는 것을 확인 할 수 있다. 저 마찰 성능을 유지 하기 위해 메조포러스 박막의 강화가 이루어져야 할 것이다.

기공의 윤활유 저장소로서의 역할을 평가하기 위해 미네랄 오일을 이용하여 경계 윤활조건에서 마찰 실험을 수행하였다. Fig. 5는 CMP 처리 이후 메조포러스 박막의 경계 윤활조건에서의 마찰 계수 변화를 나타내고 있다. Fig. 4의 건 마찰 조건에서의 마찰계수 변화와 마찬가지로 경계 윤활 조건에서도 더 큰 크기의 기공을 가진 박막이 더 작은 크기의 기공을 가지는 박막에 비해 낮은 마찰 계수 값을 보이고 있다. 뿐만 아니

라 상대운동이 지속 됨에도 불구하고 F127 박막은 기공 내 윤활유를 함유하므로 서 계속해서 낮은 마찰 계수 신호를 나타내고 있다.

### 3. 결 론

Ball-on-Disk 마찰 시험기를 이용하여 메조포러스 SiO<sub>2</sub> 박막의 마찰 성능을 평가하였다. 박막의 합성 이후 CMP (chemical mechanical polishing)와 플라즈마 에칭(plasma etching) 과정을 통해 박막 내 기공을 표면으로 노출시켰다. 실험 결과를 통해 메조포러스 SiO<sub>2</sub> 박막의 기공 크기와 마찰성능과의 관계를 확인 할 수 있었다. 기공의 크기가 커질수록 마찰 계수는 낮아졌다. CMP공정은 기공을 표면으로 노출시키는데 매우 효과적이었다. 하지만, 플라즈마 에칭의 경우 표면 접촉에 긍정적으로 기여하지 못했다. 메조포러스 SiO<sub>2</sub> 박막의 저 마찰 성능을 유지하기 위해서 메조포러스 박막의 강화가 이루어져야 한다.

### 후 기

이 논문은 2006년도 한국과학재단의 지원(과제번호 R01-2006-000-10283-0)에 의하여 연구되었습니다.

### 참고 문헌

1. D.R. Uhlmann., T. Suratwala., K. Davidson., J.M. Boulton. and G. Teowee., "Sol-Gel Derived Coating on Glass," *J. Non-Crystalline Solids.*, Vol. 218, pp. 113-122, 1997.
2. H. Dislich., "Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application," *J. Non-Crystalline Solids.*, Vol. 57, pp. 371-388, 1983.
3. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism," *Nature*, Vol. 359, pp. 710-712, 1992.
4. J. Y. Ying, C. P. Mehnert and M. S. Wong, "Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials," *Chem. Int. Ed.*, Vol. 38, pp. 56-77, 1999.
5. C.W. Cho and Y. Z. Lee, "Friction Transition Diagram Considering the Effects of Oxide Layer Formed on Wear Track of AISI 1045 Steel Disk against TiN Coated AISI 52100 Steel Ball in Sliding," *Wear*, Vol. 179, pp. 1-9, 2004.