

옥타데실트리클로로실란 코팅에 의한 실리콘 표면 특성 변화

유희재 · 김수경* · 김진홍** · 강호종†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *LG전자기술원, **LG Elite

(2003년 7월 25일 접수, 2003년 10월 17일 채택)

Surface Characteristics of Silicon Substrates Coated with Octadecyltrichlorosilane

Hee Jae Yoo, Soo Kyung Kim*, Jin-Hong Kim**, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers

Dept. of Polymer Science and Engineering, Dankook University, #8 Hannam-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

* Digital media Lab., LG Electronics Inc., 16 Woomyeon-dong, Seocho-gu, Seoul 137-724, Korea

** Devices & Materials Lab., LG Elite, Woomyeon-dong, Seocho-gu, Seoul 137-724, Korea

†e-mail: hjkang@dku.edu

(Received July 25, 2003; accepted October 17, 2003)

초록 : 미세전자기계 시스템에 사용되는 실리콘 기판의 표면 특성 조절을 위하여 옥타데실트리클로로실란 (OTS)을 실리콘에 자기조립 단분자층 (SAMs)으로 형성시켜, 코팅 조건 및 코팅 용액 조성에 따른 표면 특성 변화를 살펴보았다. OTS와의 솔-젤 반응을 위하여 실리콘 표면을 sulfuric peroxide mixture (SPM) 용액으로 처리한 결과, 실리콘 표면에 -OH기가 형성되어 친수성이 증가됨을 알 수 있었으며 상온에서 황산의 비가 85%인 SPM 용액에서 솔-젤 반응을 위한 최적의 산화막이 형성됨을 알 수 있었다. SPM 처리에 의하여 발현된 실리콘 표면의 -OH기는 솔-젤 반응에 의하여 OTS의 -Cl기와 반응하여 Si-O 화학결합을 형성하며 이에 따라 표면은 소수성으로 변화됨을 확인할 수 있었다. 이 때 코팅 온도 및 시간 그리고 용액의 조성은 솔-젤 반응에 영향을 미쳐 SAMs 표면의 소수성을 조절하는 인자로 작용하였다.

ABSTRACT : The self-assembled monolayer coating of octadecyltrichlorosilane (OTS) on the silicon based MEMS was investigated and surface characteristics were considered as a function of coating conditions and reagent composition. The sulfuric peroxide mixture (SPM) solution was used to form -OH group which caused the hydrophilic characteristic on silicon surface. Highest hydrophilicity was obtained by SPM solution with 85% acid content at room temperature. OTS was applied on the silicon surface by means of self-assembled monolayers (SAMs) coating. It was found that sol-gel reaction was took place between -OH group on the silicon surface and -Cl group in OTS. As a result, the contact angle increased due to the increase of hydrophobicity by Si-O bonding of SAMs. Sol-gel reaction could be controlled by coating conditions as well as reagent composition in OTS coating solution.

Keywords : octadecyltrichlorosilane, MEMS, silicon substrates, contact angle, hydrophilicity, hydrophobicity.

1. 서론

최근 IT 산업과 BT 산업의 발달에 따라 이에 사용되는 micro actuator, micro gear와 같은 기기의 소형화가 이루어지고 있으며 이를 충족시켜주기 위한 미세전자기계 시스템 (MEMS)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,3}

MEMS 에 가장 많이 사용되고 있는 소재로는 실리콘을 들 수 있으며 Si-base 만들어지는 MEMS 구동체는 그 특성상 마찰과 마모와 같은 tribological 특성이 우수해야 한다. 이를 위하여 옥타데실트리클로로실란 (OTS)과 같은 실란 화합물을 이용하여 Si-base MEMS 표면에 자기조립 단분자층 (self-assembled monolayer, SAMs)을 형성

시킴으로써 표면 특성을 극대화하는 연구가 진행되어지고 있다.^{4,6}

OTS에 의한 SAMs 형성은 술-젤 반응에⁷⁻¹⁰ 의하여 실리콘 표면에 친수성 -OH기와 OTS의 -Cl기를 반응시켜 Si-O 화학결합을 발현시키고 이들을 고분자화하여 Si-base MEMS 표면에 소수성을 갖는 SAMs를 형성하여 표면의 윤활 특성 및 내 마모 특성을 증가시킬 수 있다.^{5,6} 술-젤 반응은 반응시키고자 하는 기판의 표면 특성과 반응 조건에 따라 매우 달라질 수 있다. 최적의 술-젤 반응을 위해서 기판 표면을 sulfuric peroxide mixture (SPM)와 같은 산 용액을 이용하여 산화시켜 -OH기를 유발시키고, OTS는 수분과의 접촉 그리고 술-젤 반응 시 OTS의 잔유 -Cl기에 의한 고분자화를 최소화하여 균일한 SAMs를 만들기 위하여 OTS를 클로로포름에 녹여 사염화탄소/*n*-헥사데칸 혼합용매,¹¹ *n*-헥사데칸,⁷ 혹은 바이사이클로헥실 등⁸ 희석시켜 사용해 오고 있다. 하지만 사용 용매의 종류 및 조성 그리고 술-젤 반응 시간 및 온도가 SAMs 형성을 위한 술-젤 반응에 미치는 영향에 대하여 확인된 바가 없다.

본 연구에서는 OTS를 이용하여 실리콘 표면에 SAMs를 형성시키기는 과정에서 온도 및 시간과 같은 반응 조건과 코팅 용액의 조성이 술-젤 반응에 미치는 영향을 접촉각을 이용하여 이들 표면의 소수성 변화 정도를 측정하여 확인하여 보고자 하였다.

2. 실험

재료 및 시료 제조. 본 연구에서 사용한 실리콘 기판은 (주)동진 세미켐의 실리콘웨이퍼를 사용하였으며 기판의 표면을 산화시키기 위하여 SPM 용액을 제조하여 사용하였다. SPM 용액은 Aldrich Chemical Co.에서 구입된 황산과 과산화수소를 100/0, 85/15, 50/50, 15/85, 0/100의 조성비로 혼합하여 상온에서 10-30분간 침적시켜 최적의 친수성을 갖는 SPM 용액 조성과 침적 시간을 확인하였다. 산화막이 형성된 기판에 옥타데실트리클로로실란 (OTS)을 코팅하기 위하여 OTS 코팅 용액을 제조하였다. OTS 용액은 Aldrich Chemical Co.에서 구입한 클로로포름, 사염화탄소, *n*-헥사데칸을 각각 8 wt%, 12 wt%, 80 wt%로 혼합하고¹¹ OTS 0.01 mmol을 첨가하여 제조하였다. 이 때, 용액에 포함되어 있는 클로로포름/*n*-헥사데칸과 클로로포름/사염화탄소 조성비에 따른 영향을 살펴보기 위하여 이들의 조성비를 100/0, 75/25, 50/50, 0/100으로 변화시킨 코팅 용액을 함께 제조하여 사용하였다. OTS에 의해 형성된 SAMs 표면에 OTS 적층막 증착을 위해 형성된 SAMs를 다시 산화시키기 위한 용매

로는 Aldrich Chemical Co.에서 구입한 과산화수소 (30 wt%)에 10 mL에 수산화나트륨 0.01 mol을 첨가한 혼합용액을 제조하여 사용하였다.

산화막 형성 및 OTS 코팅. 실리콘에 친수성을 부여하기 위하여 기판을 0.5% HF 수용액에 1분간 침적시켜 자연 산화막을 제거한 후 탈이온수로 2분간 세척하였다. 세척된 기판은 80 °C에서 황산의 조성비가 다른 SPM 용액에 10분간 침적시킨 후 탈이온수로 2분간 세척하였다.

SPM으로 처리하여 -OH기가 발현된 실리콘 기판을 25~100 °C 온도 범위에서 제조된 OTS 용액에 10분에서 2시간 동안 침적시켜 술-젤 반응을 진행시켰다. 반응 후 표면 위에 남은 용매 및 반응하지 않은 OTS를 제거하기 위해 실리콘 기판을 클로로포름으로 30분간 세척하고 질소 기류 하에 건조한 후 진공 오븐에서 200 °C, 30분간 건조하여 형성된 SAMs를 고분자화를 유도하였다.

OTS에 의하여 SAMs가 형성된 실리콘 기판에 OTS를 다시 적층시키기 위하여 이를 클로로포름에 30분간 세척한 다음 제조된 과산화수소/수산화나트륨 혼합용액에 1분간 침적시켜 SAMs의 말단기인 -CH=CH₂기를 -CH₂-OH기로 치환시켜 친수성이 다시 부여한 다음 OTS SAMs형성 시와 동일한 방법으로 OTS를 다시 증착시켜 적층막을 형성시키고 반복 공정을 통해 최고 5층의 적층막을 형성시켰다.

표면 특성 측정. SPM 처리 후 기판의 화학적 표면 변화를 확인하기 위하여 Shimadzu Co.의 ESCA 750 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 박막 표면에서 나오는 광전자 피크의 면적과 높이로서 구성원소의 조성비를 정량 분석하였으며 이 때 survey scan 및 narrow scan을 이용하였다. SPM과 OTS로 처리된 실리콘의 표면 특성은 SEO Co.의 접촉각 측정기를 사용하여 증류수 5 μ L를 표면에 떨어뜨려 free standing drop method에 의하여 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

SPM 처리 의한 실리콘 표면 특성 변화. Figure 1에 SPM처리 후 실리콘 기판의 접촉각 변화를 나타내었다. SPM 처리 전 실리콘 기판의 접촉각은 60도인 것으로 보아 자연 산화막에 의하여 실리콘웨이퍼 표면이 어느 정도 소수성을 가지고 있음을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 SPM 처리에 의하여 접촉각이 감소함을 보이며 SPM 용액의 황산 농도가 증가함에 따라 접촉각이 낮아지며 용액의 황산 농도가 85%일 때 접촉각이 10도로 최저값을 보인다. 접촉각이 감소한다는 것은 SPM 처리 후 기판의 표면에 -OH기가 증가하여 친수성을 가

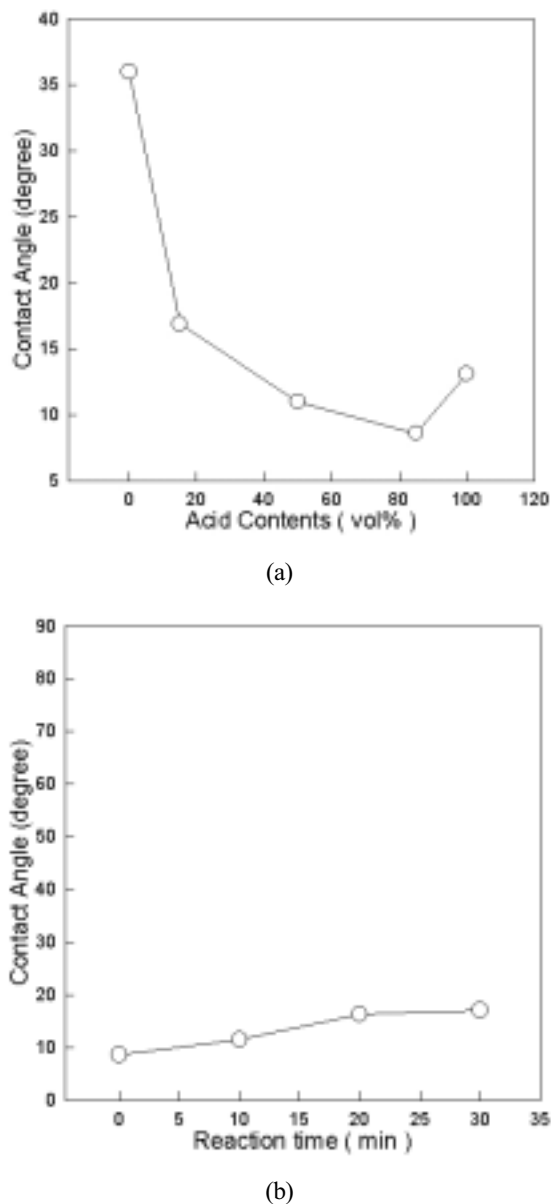


Figure 1. Surface characteristic of SPM treated silicon substrates. (a) as a function of sulfuric acid content in SPM solution and (b) as a function of reaction time with 85 vol% SPM solution.

짐을 의미한다. 이를 정량적으로 확인하기 위하여 산화막 형성 전의 실리콘과 형성 후의 실리콘 표면을 ESCA를 이용하여 분석한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 103 eV에서 실리콘 옥사이드와 옥사이드에 관련된 피이크가 나타남을 알 수 있다. 점선으로 보이는 것이 산화막 형성 전 실리콘에 존재하는 실리콘 옥사이드에 기인된 피이크이고 실선은 산화막 처리 후 실리콘 옥사이드를 제거시킨 후에 발현된 옥사이드에 의한 피이크이다. SPM 처리에 의하여 옥사이드에 기인된 피이크가 증가함을 보이며 이는 실리콘 표면에

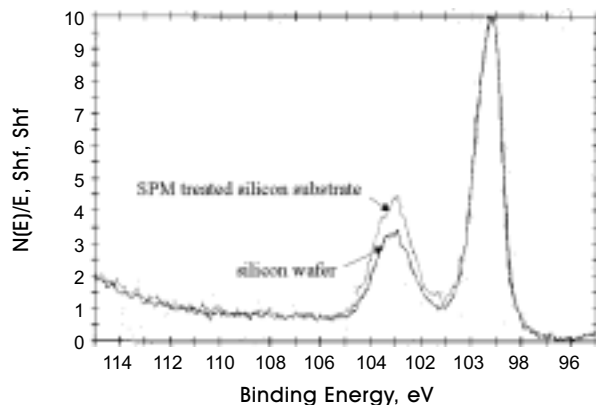


Figure 2. ESCA spectra of SPM treated silicon substrates.

-OH기의 증가로 해석될 수 있다.

Figure 1 (b)에 산화막이 처리된 기판을 대기 중에 방치한 경우, 시간에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 SPM처리에 의하여 발현된 -OH기가 상온에서 대기 중의 수분과 반응하며 감소되며 그 결과, 기판은 다시 소수성을 가지게 됨을 의미한다. 따라서 솔-젤 반응에 의한 최적의 OTS 코팅 결과를 얻기 위해서는 실리콘 표면에 되도록 많은 -OH기 즉, 높은 친수성을 유지하여야 한다. 이를 위하여 상온에서 황산의 농도는 85%인 SPM을 사용하는 것이 가장 적절하며 산화막이 형성된 기판은 OTS 코팅 전까지 대기의 수분과의 접촉을 최소화해야 됨을 알 수 있었다.

OTS 코팅에 의한 실리콘 표면 특성 변화. SPM 처리로 -OH기를 발현된 기판 표면에 OTS와 솔-젤 반응에 의한 축합 반응을 통하여 SAMs를 Figure 3과 같이 실리콘 표면에 형성시켰다. Figure 4에 25 °C에서 실리콘 표면에 OTS SAMs이 형성된 실리콘 표면의 접촉각 변화를 OTS 용액의 침적시간에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 OTS 코팅 후 접촉각이 최대 105도로 증가하여 소수성을 가짐을 알 수 있다. 이는 솔-젤 반응에 의하여 기판 표면에 존재하던 -OH기가 OTS의 -Cl기가 반응하여 Figure 3과 같은 scheme에 의하여 표면에 Si-O 화학결합이 형성하게 되며 따라서 기판 표면은 Si-O로 화학결합된 OTS SAMs가 형성됨을 의미한다. OTS SAMs 형성의 최적의 조건을 설정하기 위해 반응 시간과 온도에 따른 접촉각의 변화를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4 (a)에서 보는 바와 같이 반응시간이 경과됨에 따라 접촉각이 증가하며 반응시간 90분 이후 접촉각이 거의 변화하지 않는 것을 알 수 있다. 즉, 기판 표면의 -OH기는 OTS의 -Cl기와 반응시간이 증가함에 따라 지속적으로 솔-젤 반응을 일으키며 90분 이후에는

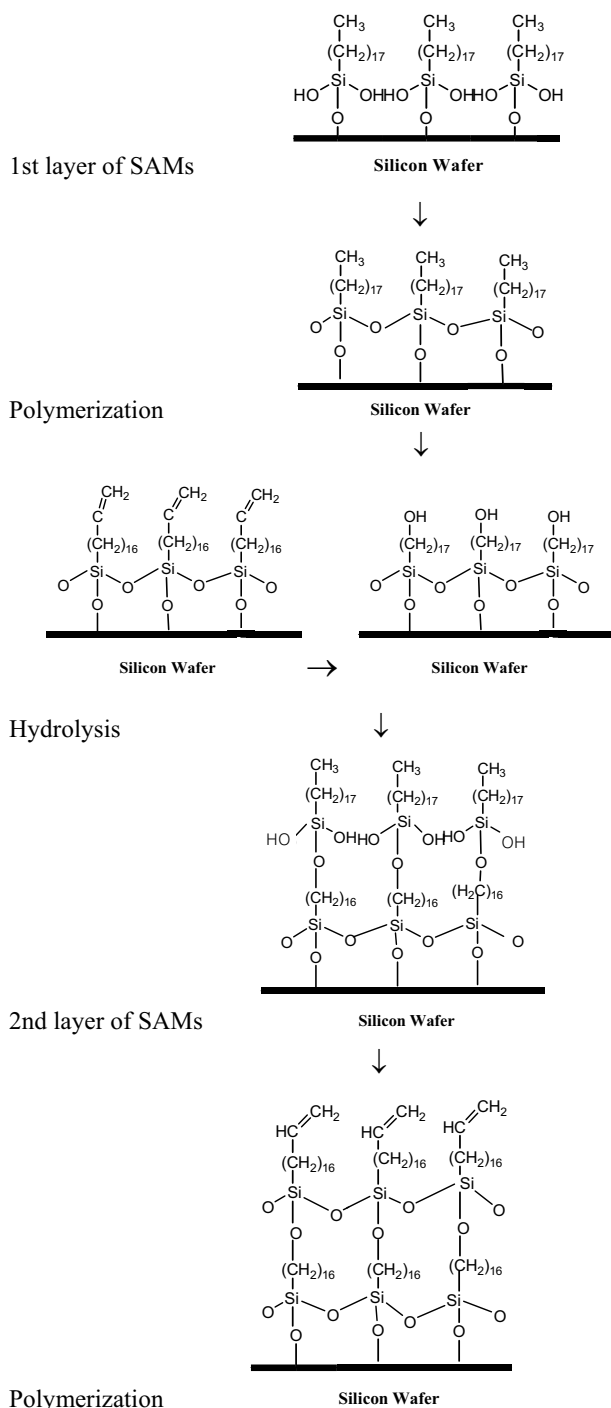
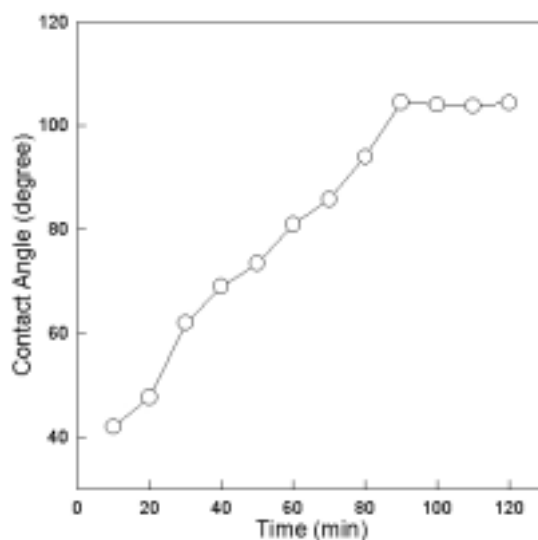
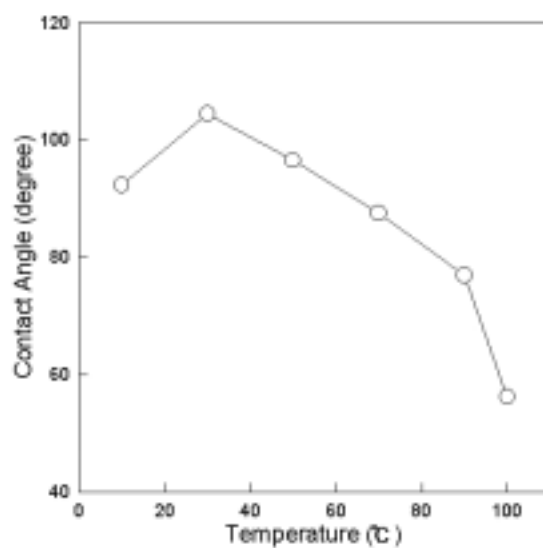


Figure 3. Schematics of development of SAMs on silicon substrates.

표면에 존재하는 -OH기가 모두 반응하여 표면에 규칙적인 SAMs가 형성하게 되어 더 이상의 접촉각의 변화가 없는 것으로 사료된다. 이는 반응초기 OTS의 일부분만이 고체상태 SAMs로 존재하다 시간이 경과됨에 따



(a)



(b)

Figure 4. Effect of coating conditions on the surface characteristic of silicon substrates coated with OTS

라 액상으로 존재하는 OTS가 lateral 방향으로 성장하여 고체 상태로 변화되어 시간이 경과함에 따라 접촉각이 증가되는 것을 알 수 있다. 이로부터 OTS 코팅 시 반응시간은 기판의 표면의 화학 특성과 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다. Figure 4 (b)에 반응시간 90분에서 반응온도에 따른 접촉각 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 상온에서 접촉각이 최대가 되며 온도가 증가됨에 따라 OTS 코팅에 의한 접촉각 증가 즉, 표면의 소수성이 감소됨을 알 수 있다. 이는 OTS의

-Cl기와 표면의 -OH기의 솔-젤 반응의 최적온도가 상온임을 반증하며 아울러 OTS 코팅 용액에 사용된 사염화탄소와 클로로포름 용매가 온도 증가에 따라 휘발되어 용액에 포함된 OTS의 농도의 변화에도 영향을 받을 것으로 사료된다. 또한 이러한 결과는 반응온도에 따른 물리흡착 (physisorption)된 OTS의 존재나 혹은 OTS의 부반응의 가능성이 원인일 수도 있을 것으로 생각된다. 이러한 결과로부터 OTS를 이용한 SAMs 형성의 최적 조건은 상온에서 90분 정도의 반응시간임을 알 수 있었다.

형성된 OTS SAMs의 형성 후 안정화를 확인하기 위해 기판을 상온에 방치하여 접촉각을 측정하고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 단일막 형성 후 3시간까지 접촉각이 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 표면에 형성된 SAMs의 Si-O 화학결합과 함께 SAMs 분자 상호간에도 고분자화에 의하여 Si-O-Si 화학결합을 형성할 것으로 예측된다. 하지만 이러한 표면의 고분자화는 표면의 접촉각의 변화에는 커다란 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

SAMs 적층막 형성 및 이에 따른 표면 특성 변화. OTS 단일막 위에 2nd SAMs층을 적층시키기 위하여 수산화나트륨 용액을 이용하여 Figure 3에서와 같이 SAMs의 말단기인 CH_2 를 CH_2OH 로 2차 산화시켜 주고 SAMs 형성 시와 동일한 방법으로 OTS를 다시 액상 증착시켜 적층막을 형성하였다. Figure 6에 화학 활성화와 2차 OTS 코팅에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바

와 같이 화학 활성화에 의하여 말단기 CH_2 가 -OH기로 변하여 표면은 다시 친수성을 띄게 되어 접촉각이 감소되며 이를 다시 OTS로 코팅하면 발현된 말단 -OH기와 OTS의 -Cl기가 반응하여 다시 Si-O 화학결합을 형성함에 따라 접촉각이 다시 증가함을 알 수 있다. 이로부터 실리콘 기판에 SAMs의 적층막이 형성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 7에 적층막의 층수에 따른 접촉각의 변화를 나타내었다. 보는 바와 같이 적층막의 수가 증가할수록 접촉각이 증가하는 경향을 보이다가 4층 이상에서 접촉각의 증가가 보이지 않음을 알 수 있다. SAMs 층의 증가는 실리콘 기판의 표면이 보다 조밀한 Si-O

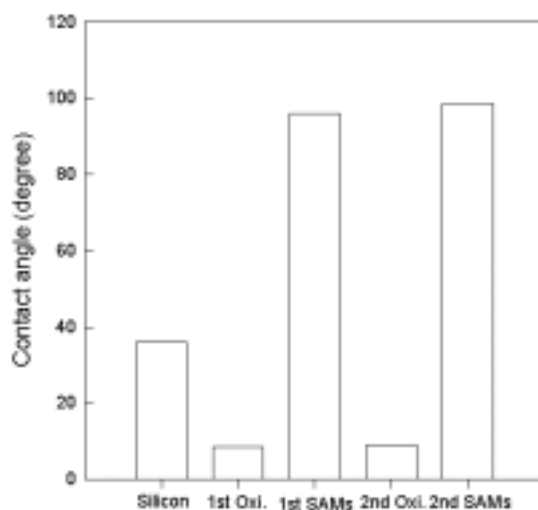


Figure 6. Effect of 2nd oxidation on the SAMs surface.

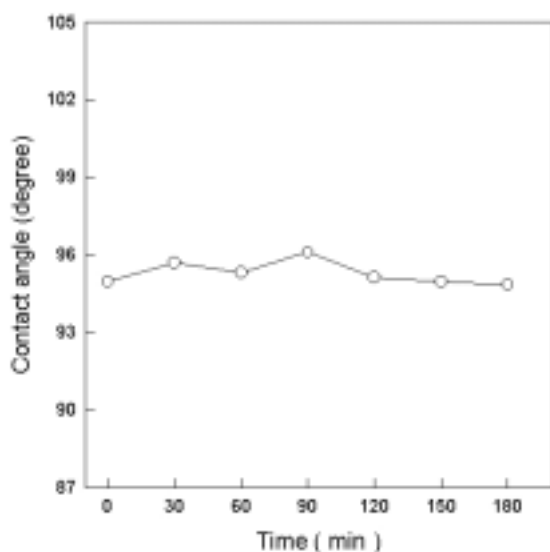


Figure 5. Effect of polymerization on surface characteristic of silicon substrates deposited with OTS SAMs.

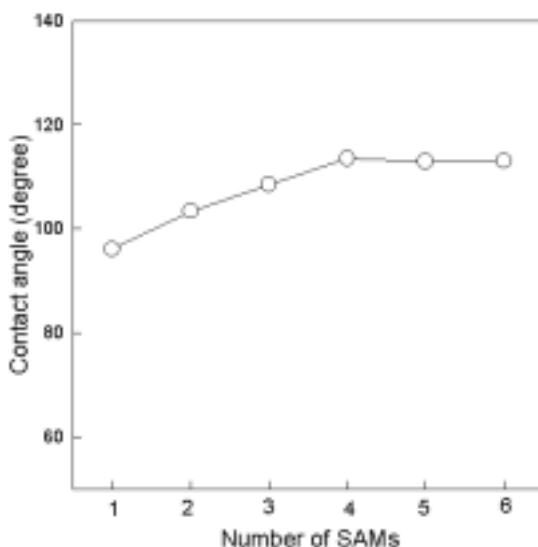


Figure 7. Effect of SAMs multi-layer on surface characteristic of silicon substrates.

화학결합을 갖는 표면으로 변화되며 그 결과, 보다 더 소수성을 갖게 되는 것으로 유추되며 일정 층 이상에서는 이러한 영향이 거의 없음을 의미한다.

OTS 용액이 SAMs 형성에 미치는 영향. OTS를 이용한 액상 증착 과정에서 또 하나의 중요한 요건은 OTS 용액을 구성하고 있는 각 용매의 조성비이다. 따라서 본 연구에서는 OTS 용액을 구성하고 있는 용매인 *n*-헥사데칸/클로로포름과 사염화탄소/클로로포름의 조성비를 조절하여 OTS를 증착시킨 후 접촉각을 측정하여 Figure 8에 나타내었다. Figure 8 (a)는 *n*-헥사데칸의 양의 변화에 따른 접촉각 차이를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 실리콘에 증착시킨 OTS용액에 *n*-헥사데칸의 양이 증가함에 따라 보다 높은 접촉각을 보임에 알 수 있고 이는 SAMs 형성이 보다 더 잘 일어남을 의미한다. 이차 산화의 경우, *n*-헥사데칸이 감소함에 따라 접촉각의 감소가 작음으로 보아 OTS SAMs에 -OH기의 발현이 잘 이루어지지 않음을 알 수 있으며 그 결과, 2차 적층 시 접촉각이 증가가 둔화 즉, 2차 적층이 상대적으로 적게 일어남을 알 수 있다. 이로부터 *n*-헥사데칸은 술-젤 반응에 직접적으로 영향을 미치며 아울러 -OH기를 발현시키는 화학 활성화에도 영향을 미침을 알 수 있었다. Figure 8 (b)는 사염화탄소의 함량이 OTS 코팅에 미치는 영향을 살펴본 결과이다. *n*-헥사데칸과는 달리 사염화탄소의 조성비가 낮아도 접촉각의 변화가 없는 것으로 보아 OTS SAMs의 형성에는 사염화탄소의 영향이 없음을 알 수 있다. 그러나 2차 산화 과정에서 사염화탄소의 함량을 증가시킬수록 접촉각이 감소하는 것으로

보아 사염화탄소는 화학 활성화에 영향을 주어 2차 산화에 의한 -OH기의 발현을 촉진하여 SAMs 적층막 형성에 도움을 주는 것을 확인할 수 있었다. 실험 결과, 순수 클로로포름의 경우 OTS SAMs 형성과 화학 활성화 모두에 영향을 미치지 못함을 확인하였다. 이러한 결과로부터 *n*-헥사데칸에 사염화탄소를 혼합하여 사용하는 경우 *n*-헥사데칸은 OTS 코팅 시 OTS의 고분자화 가능성을 최소화하여 균일한 술-젤 반응을 유도하는 반면 사염화탄소는 OTS SAMs의 2차 산화에 영향을 미쳐 적층시 SAMs의 형성에 도움을 줄 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 MEMS의 소재로 사용되고 있는 실리콘 표면에 tribological 특성 조절을 위하여 OTS를 이용하여 SAMs를 형성시키고 이 때 코팅 조건 및 코팅 용액이 SAMs가 형성된 실리콘 표면 특성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) SPM 용액에 의한 산화막 형성에 따라 친수성기인 -OH기의 발현으로 인하여 접촉각이 감소함을 알 수 있었으며 SPM 용액의 산의 함량 및 온도 그리고 반응시간이 술-젤 반응의 가장 중요한 요건인 표면 -OH기 발현에 밀접한 영향을 미침을 확인하였다.

2) SPM 처리로 -OH기를 발현시킨 표면에 OTS용액을 사용하여 자기 조립법에 의해 SAMs를 형성시킨 결과, 기판 표면의 -OH기는 술-젤 반응에 의하여 OTS의 -Cl기와 반응하여 Si-O 화학결합을 형성하며 이에 따라 표면은 소수성으로 변화됨을 확인하였다. 이때 코팅 온도 및 시간과 코팅 용액의 조성비는 술-젤 반응에 영향을 미쳐 실리콘 표면의 소수성 조절에 영향을 미침을 알 수 있었다.

3) OTS 코팅 용액에 사용되는 *n*-헥사데칸은 OTS의 단일막 형성과 적층막 형성을 위한 OTS 단일막의 화학 활성화 모두에 영향을 미치는 반면 사염화탄소의 함량 변화는 접촉각 변화가 없는 것으로 보아 OTS막의 형성에는 영향을 미치지 못하나 2차 산화막 형성 시 접촉각이 감소하는 것으로 보아 SAMs의 화학 활성화에만 영향을 미침을 알 수 있었다.

References

1. B. Bhushan, *Handbook of Micro/Nano Technology*, CRS Press, Boca Raton, Florida, USA, 1995.
2. K. Komvopoulos, *Wear*, **200**, 305 (1996).
3. Z. Rymuza, *Microsystem Technol.*, **5**, 173 (1999).

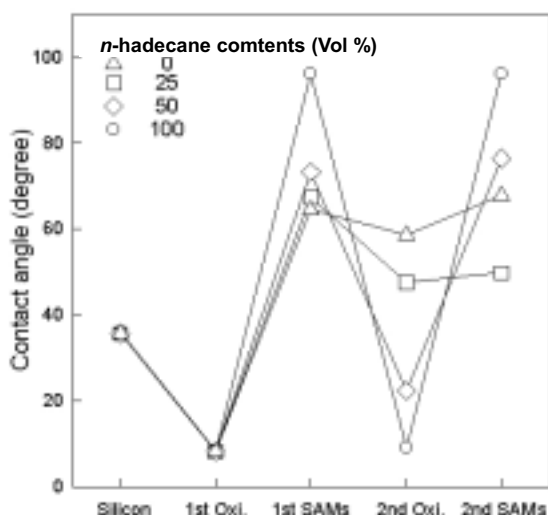


Figure 8. Effect of OTS solution composition on surface characteristic of silicon substrates deposited with OTS SAMs. (a) Effect of *n*-hexadecane and (b) Effect of carbon tetrachloride.

4. M. L. Hair and C. P. Tripp, *Colloid Surface A*, **105**, 95 (1995).
5. K. Deng, R. J. Collins, M. Mehregany, and C. N. Sukenik, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1278 (1995).
6. P. Clechet, C. Martelet, M. Belin, and H. Zarrad, *Sens. Actuators*, **A44**, 77 (1994).
7. K. H. Cha and D. E. Kim, *Wear*, **251**, 1169 (2001).
8. H. Liu, I. Ahmed, and M. Scherge, *Thin Solid Films*, **381**, 135 (2001).
9. H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **178**, 302 (1994).
10. J. Choi, M. Gawaguchi, and T. Kato, *J. Appl. Phys.*, **91**, 7574 (2002).
11. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980).