한국기계연구원 최대근 (Choi, Dae-Geun)

실리카, 석영 및 유리의 표면처리
-Silane based Self-assembled monolayers (SAM)

SAMs 의 기본적인 구조는 아래와 그림과 같이 표면과 결합할 수 있는 Reaction group(또는, head group) 과 주로 alkyl 사슬로 구성된 backbone으로 구성되며 마지막 End group은 기능성을 부여할수 있는 functional기로 구성된다.

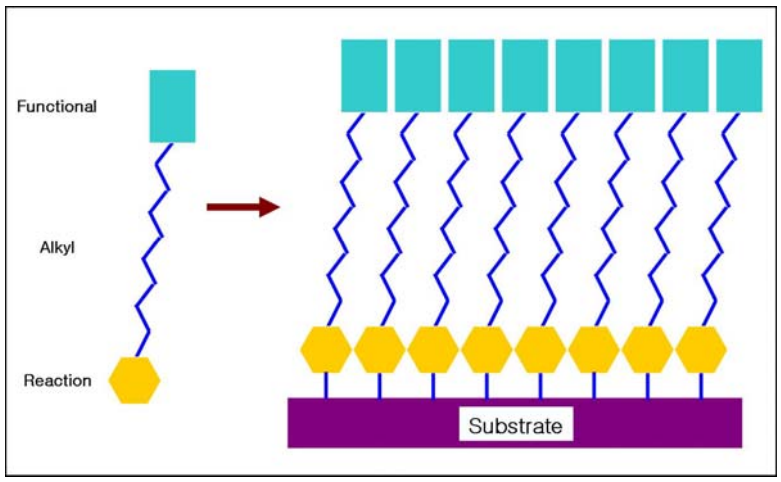


그림 1. SAM의 구조

기판 표면의 반응성에 영향을 주는 reaction group의 선택은 기판의 종류에 따라 선택이 가능하며 주로 규소 및 유리의 표면처리를 위해서는 실란 SAM이 사용되며, 금속의 표면 처리를 위해서는 티올(thiol, -SH) 계통의 SAM들이 사용되어진다. 또한 실란 SAM의 경우 구조가 일차,이차,삼차냐에 따라서 자기조립의 정도에 영향을 미치며 삼차 구조가 일반적으로 자기조립에는 유리하며 일차구조로 갈수록 자기조립에 어려움이 있는것드로 알려져 있다. 중간의 알킬체인은 주로 하이드로 카본 체인이나 플로로 카본 체인들이 사용되어지며 이들의 길이에 따라 잘 정렬된 구조의 자기조립구조가 형성되느냐 아니면 자기조립의 정도는 약하지만 표면 개질은 가능한

구조가 되느냐가 결정된다. 참고로, 체인길이가 10개에서-20개 사이일 때 알킬체인들 사이의 반데르 발스 상호 인력으로 정렬된 구조형성이 유리하다고 보고 있다.
마지막으로 End group(functional group)은 이후 반응이 될 부분 ,즉 어떤 물질을 붙일것이냐에 따라서 달라지며, 아민기(-NH), 카복실기(-COOH), 메틸기(-CH3), 플로로기(-CF3) 이외에도 다양한 기능성을 부여할 수 있다.

본고에서는 주로 실란 SAM을 이용하여 표면처리를 하는 방법에 국한하여 논하고자 한다.
우선 공학적으로 실란 SAM을 이용하여 표면처리가 용이한 표면은 어떤 것이 있는지 알아보자. (아래 그림 2를 참조) 가장 기본적으로 표면의 (-OH)혹은 (-COOH)를 잘 형성할 수 있는 표면이 우선적으로 고려 대상이 될 수 있으며 이는 옥사이드 막의 균일성등에도 영향을 받는다. 그림에서 볼수 있듯이 실리카 및 유리 이외에도 알루미늄, 구리등도 표면처리가 비교적 용이함을 알 수 있다.

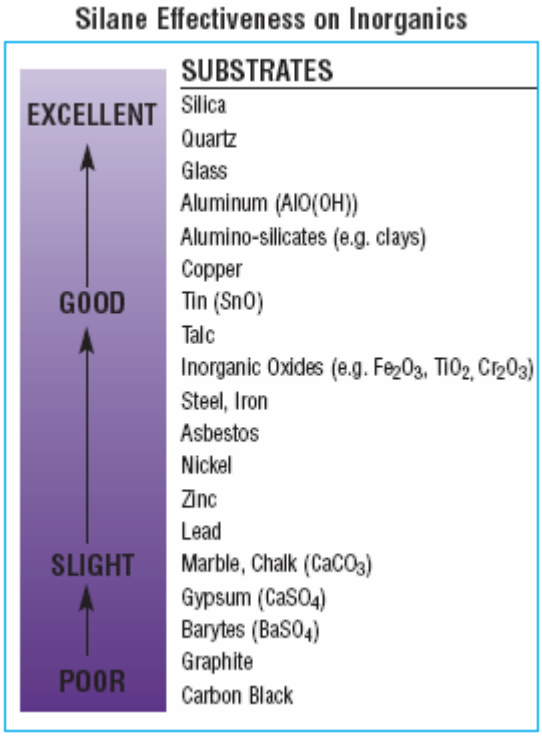


그림 2. 기판에 따른 효과

실란 SAM 은 다양한 구조들이 존재하지만 대표적인 구조는 아래 그림 3과 같다.

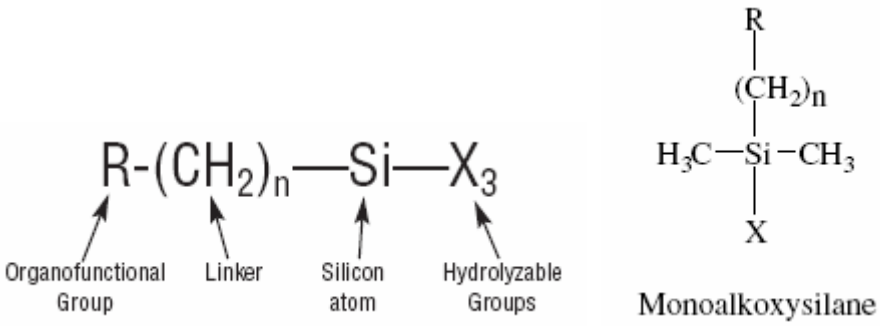


그림 3. 대표적인 삼차 구조 silane SAM 및 그외 구조

SAM 구조에 따라 다양한 반응 형태를 그림 4에 나타내었다. 일반적으로 모두 정렬이 잘된 SAM구조가 나온다는 생각은 틀린것으로 주로 삼차구조에서 조건이 잘 맞는 경우에 정렬이 잘된 SAM이 형성되고 그렇지 않을 경우에 정렬이 느슨하거나 단일층이 아닌 다층구조가 형성되는 경우가 흔하다. 따라서 실험에 따라 최적 조건을 확립하는 것이 매우 중요하다고 할 수 있다.

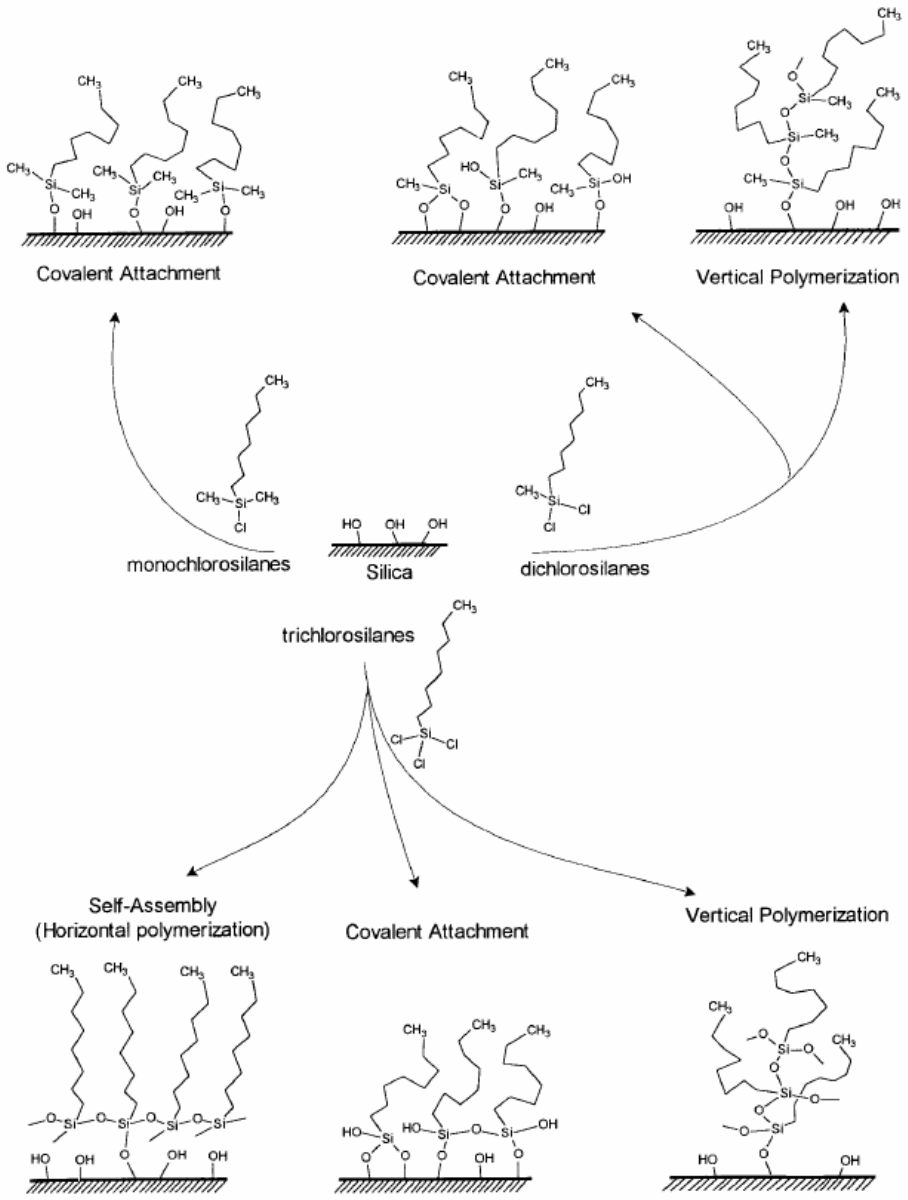
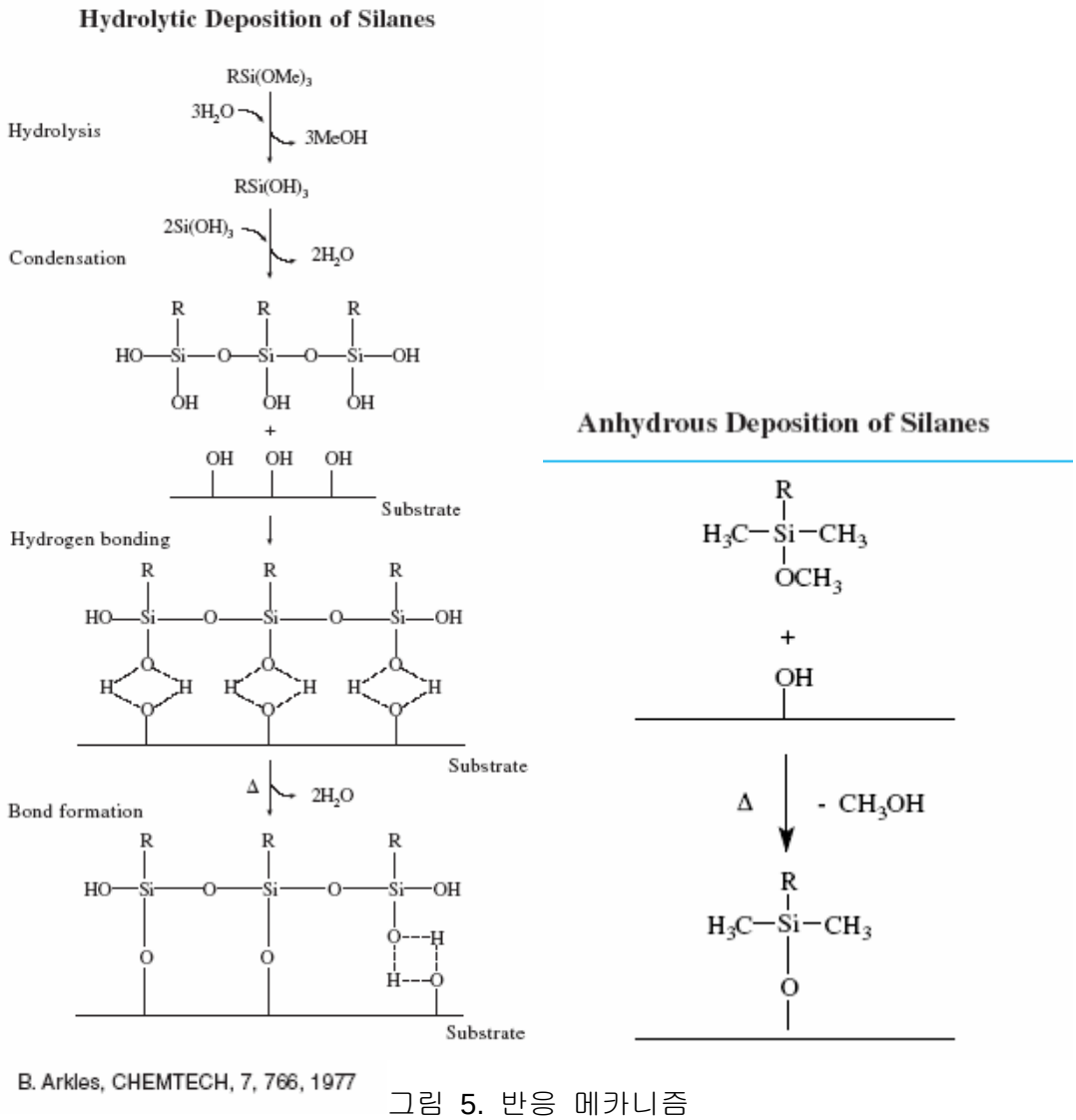


그림 4. SAM 전구체의 구조에 따른 다양한 반응 형태들

이들이 표면과 반응하는 메커니즘을 간단하게 살펴보자 (그림 5)



B. Arkles, CHEMTECH, 7, 766, 1977

그림 5. 반응 메카니즘

초기에 가수 분해 가능한 X_3 group (여기선-OCH3)이 가수분해 하면서 다음으로 Condensation 반응이 진행되면서 물이 부산물로 나오면서 표면과 공유결합을 형성한다. 초기에 물이 없는 경우에도 반응은 가능하며 이때에는 부산물로 메탄올이 나오며 반응시간과 온도를 증가시켜 줄 필요성이 있다.

반응기의 종류에 따른 반응성은 아래 그림 6과 같다. 반응성은 할로겐족(Cl)이 붙어

있는 좋다. 주의 할 점은 부산물이 염산, 메탄올, 에탄올로 달라지기 때문에 부산물에 따른 반응의 영향도 고려해야 한다는 점이다.

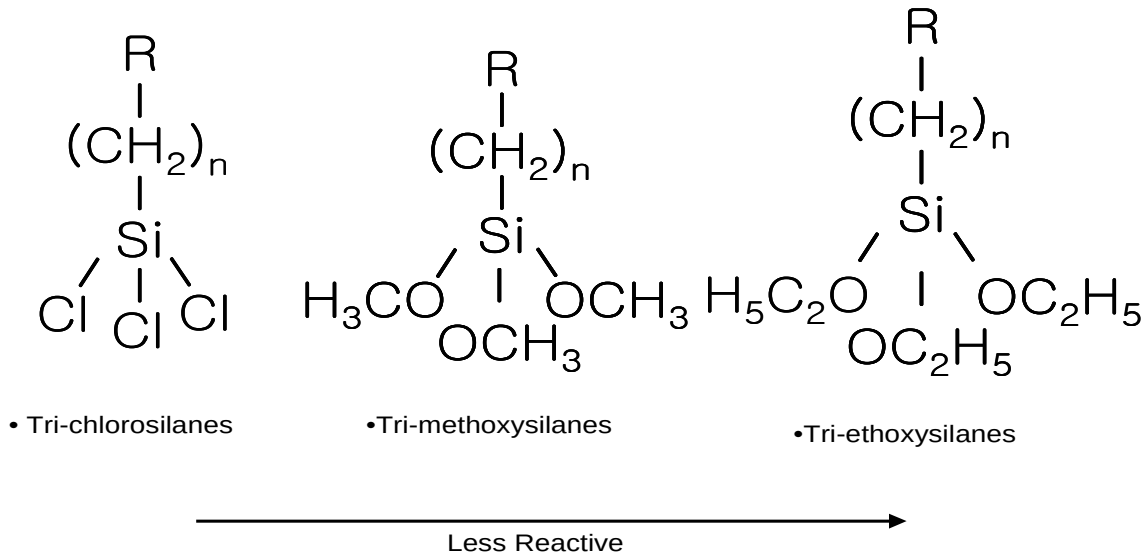


그림 6. 반응기의 종류에 따른 반응성

마지막으로 이들의 실제 필드 응용에 대해서 알아보고 본고를 마치고자 한다.
가장 일반적으로 알려진 것은 광노광 공정(Photolithography) 에서 레진과 실리콘 기판의 접착력을 증가시키기 위한 용도이다.

표 1. SLR process 공정

공정 순서	조 건
1. HMDS prime	상온-150 도/ 1-2 분, Hot plate
2. P/R coating	0.4-1.6um thickness
3. SOB(Soft Bake)	90-110 도/1-2 분, Hot plate
4. Exposure	최적 노광에너지 및 best focus 설정, Overlay 보정 parameter 입력
5. PEB(Post Exposure Bake)	90-130 도/1-2 분, Hot plate oven

6. Develop	상온-150 도/ 1-2 분
7. Inspection	CD, Overlay, Patttern fidelity

● HMDS(Hexamethyldisilazane)prime: 분자식은 $(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$로서 Si 기판 위의 결합되어 있는 산소(O)와 화학적 반응을 하여 기판과 Photoresist간에 접착력을 향상시키는 공정이다.

다음으로 MEMS 및 NEMS, 생체모방공학등에서 표면의 소수성을 증가시켜 dewetting 및 anti-sticking 을 위한 표면처리를 예로 들 수 있다.

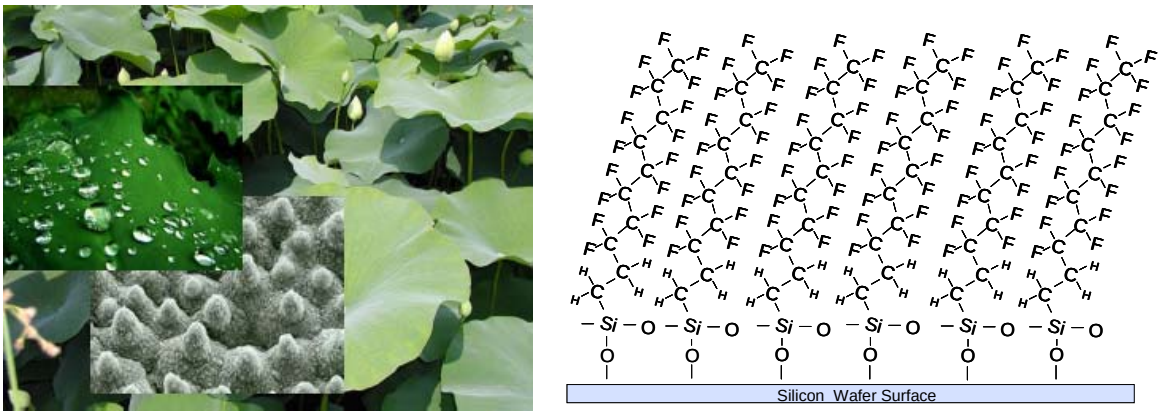
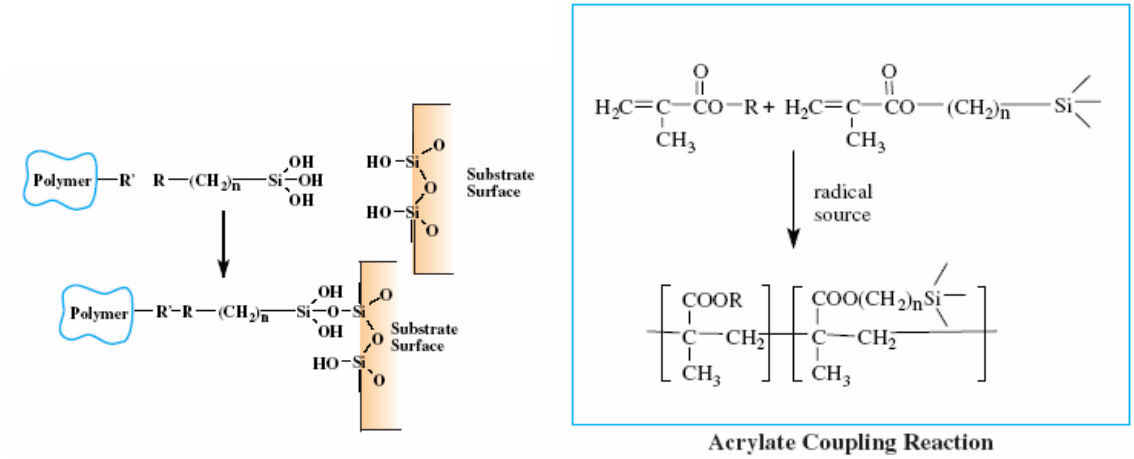


그림 7. 연꽃잎 효과 (Lotus effect)

또한, 바이오 센서 및 나노 임프린트(Nanoimprint), 미세 접촉 인쇄법(microcontant printing) 등의 바이오 및 나노 기술 분야에서 실리카등의 무기 기판과 유기 고분자 및 바이오 물질등의 접착력을 증가시키기 위한 접착증가제 혹은 linker 로서 사용된다.



Acrylate Coupling Reaction

참고자료:

1. Frank Schreiber, *J. Phys.: Condens. Matter* 16 (2004) R881–R900
2. Alexander Y. Fadeev1 and Thomas J. McCarthy, *Langmuir* 2000, *16,* 7268–7274
3. www.gelest.com