

TEOS 산화막 위에 기상증착을 통해 성장된 불화유기박막의 특성평가

차남구, 이강국, 박진구, 신형재*

한양대학교 금속재료 공학과, *삼성전자 중앙연구소

Characterization of Perfluoropolymer Thin Films on TEOS Deposited by Thermal Evaporation

Nam-Goo Cha, Kang-Kuk Lee, Jin-Goo Park, Hyung-Jae Shin*

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan, 425-791, South Korea

Core Technology Research Center, Samsung Electronics Co. Ltd, Suwon 442-742, South Korea

1. 서론

불화유기물의 대표적인 예는 Teflon, Fluon, Hastafion 등으로 알려진 PTFE (polytetrafluoroethylene) 로, $[-(CF_2-CF_2)-]$ 의 일반적인 형태를 가진 폴리머이다. PTFE는 화학적으로 매우 안정한 특성과 낮은 표면에너지, 매우 낮은 마찰 계수, 낮은 유전상수와 화학적 내구성을 지닌 고밀도의 폴리머로 그 응용분야는 생체에 쓰이는 재료의 코팅이나 발수성 코팅, 저 유전상수를 이용한 절연체, 전자 소자 산업에서 점착방지막, 부식방지막, 희생층 및 구조층으로 사용되어지고 있다.

기상증착을 통한 PTFE-like 불화유기 박막은 플라즈마에 의한 방법보다 저렴하고 공정이 손쉬운 장점이 있다. 또한 제작된 구조물의 파괴를 일으키지 않고 복잡한 형상의 구조물들에 증착 시킬 수 있는 장점이 있다. 이렇게 성장된 PTFE-like 불화유기 박막은 높은 친수성을 갖는 금속이나 산화물을 소수성으로 개질시켜 초소형 정밀기계분야(MEMS; Microelectromechanical systems)에서 구동체나 동작중 접촉면에서 대두되고 있는 점착방지 및 시스템 신뢰성 확보를 위해서 활발히 연구되며 이용되고 있다.

본 연구의 목적은 기상증착을 통한 PTFE-like 불화유기 박막으로 매우 높은 표면에너지와 친수성을 가지는 TEOS(tetraethylorthosilicate) 산화물 표면을 낮은 표면에너지의 소수성 표면으로 개질시키고 그 특성을 평가하는데 있다.

2. 실험방법

본 연구에서 불화 유기박막을 성장시키기 위한 기판으로 bare Si(이하 Si), Thermal oxide (4000 Å, 이하 SiO₂), TEOS oxide (2000 Å on Al, 이하 TEOS) 웨이퍼가 사용되었다. 균질한 표면상태의 표준시편을 얻기 위하여 표면 전처리가 습식세정 및 건식세정으로 수행되었다. Si, SiO₂, TEOS 의 습식세정은 H₂SO₄와 H₂O₂가 4 대 1로

혼합된 용액에서 먼저 유기물을 제거한 후 초순수로 수세되고 다시 0.5%의 HF 용액에서 5분동안 표면처리 되었다. 건식세정의 경우는 Ar 을 이용하여 MFC 의 Ar flow rate 가 30sccm, 200mTorr, 200W 에서 5분 동안 13.56 MHz 의 RF 파워를 이용하여 세정하였다.

불화유기 박막의 성장을 위한 화학물로 Lancaster Synthesis Inc.로 부터 구입한 PFDA $[(CF_3(CF_2)_8COOH)]$ 를 55mg 이용하여 증착시켰고 각각의 특성평가를 위해 Krüss-G10 Drop Shape Analyzer 가 이용 되었다.

증착된 불화 유기박막의 접촉각과 표면에너지를 계산하기 위해서 측정용액으로 Millipore Milli-Q 시스템에서 생산된 $18.2M\Omega\cdot cm$ 의 DI Water (극성, $\gamma=72.8$ dynes/cm)와 Sigma Chemical Co.로부터 구입한 formamide (CH_3NO , 극성, $\gamma=58$ dynes/cm) 및 diiodomethane (CH_2I_2 , 비극성, $\gamma=50.8$ dynes/cm)이 이용되었다.

접촉각 측정을 통한 표면에너지 계산은 실험 계산 결과 불화유기 박막의 평가에 있어서 잘 알려진 Solid Teflon 의 표면에너지 값과 가장 근접한 값을 가지는 Lewis acid/base 모델을 바탕으로 계산되었다. 또한 표면에 대한 보다 많은 정보를 얻기 위해서 Captive drop 방법에 의한 동접촉각 측정을 통해 전진각과 후진각을 각각의 표면위에서 측정하고 그 두 값의 차이 ΔH (hysteresis)를 구하였다.

증착을 시키기 위한 장비로는 자체 제작된 Pulsed plasma CVD 장비가 사용되었다. 진공 증착을 위한 최적화된 조건을 찾기 위해서 장비의 온도 구배를 가지는 구간을 source, gas line, chamber 로 구분하여 조사되었다. 또한 gas distributor 의 특성을 알기 위해서 Teflon 과 Al_2O_3 로 제작된 gas distributor 가 이용되었다.

증착된 불화유기박막의 표면형상 및 표면 거칠기를 관측하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscopy, Autoprobe M5S, Park Scientific Instruments)이 사용되었다. 또한 성장된 유기박막의 두께를 관찰하기 위하여 VASE (Variable-angle Spectroscopic Ellipsometer, J.A. Woollam Inc. V.A.S.E.)가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

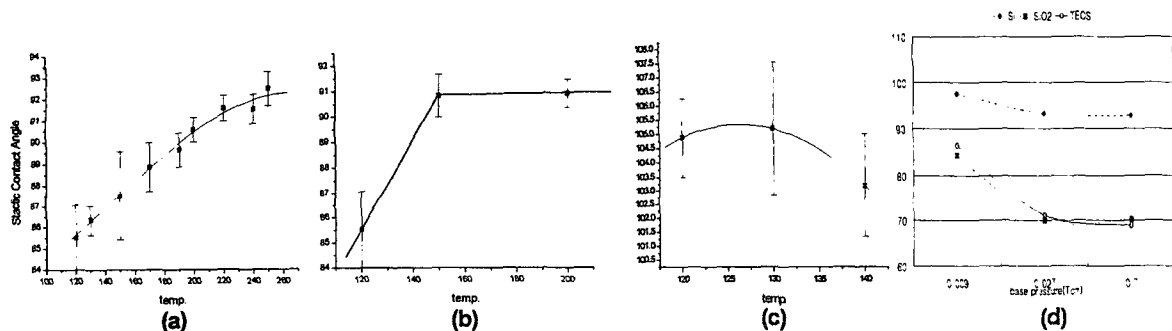


Figure 1. Optimized experimental condition (a) Source temperature, (b) Line temperature, (c) Chamber temperature, (d) System base pressure.

자체 제작한 장비의 최적화된 공정 조건은 각 장비의 온도구간에서 가장 높은 정접촉각과 가장 낮은 표준편차를 보이는 조건에서 확립되었다. Figure 1 은 불화 유기박막의 증착이 source 가 $200^{\circ}C$, gas line 이 $150^{\circ}C$,

chamber 가 120°C, base pressures 가 9mTorr 를 유지할 경우 가장 좋은 결과를 나타냄을 보여준다. 증착 과정은 전공정과 어닐링 공정으로 나누어 각각 20 분씩 실시되었다. 또한 사용된 Teflon 과 Al₂O₃ gas distributor 중에서 Teflon distributor 가 더 우수한 성질을 나타내었다. 이는 Teflon distributor 의 out-gassing 되는 양이 더 작기 때문으로 생각된다.

표준시편을 얻기 위한 습식 및 건식 표면처리후 Si의 경우를 제외하고 SiO₂와 TEOS 는 매우 큰 친수성의 표면으로 정접촉각이 ~5° 미만으로 나타났다. 그러나 불화 유기박막을 증착한 후 소수성으로 개질된 표면에 대한 정접촉각이 Figure 2 에 나타나 있다. 이 중 건식처리된 TEOS 에서 가장 높은 정접촉각이 측정되었다. Table 1 에서 이렇게 측정된 정접촉각의 데이터를 가지고 각각의 표면에서의 에너지 값이 Lewis acid/base 모델을 바탕으로 계산되었다.

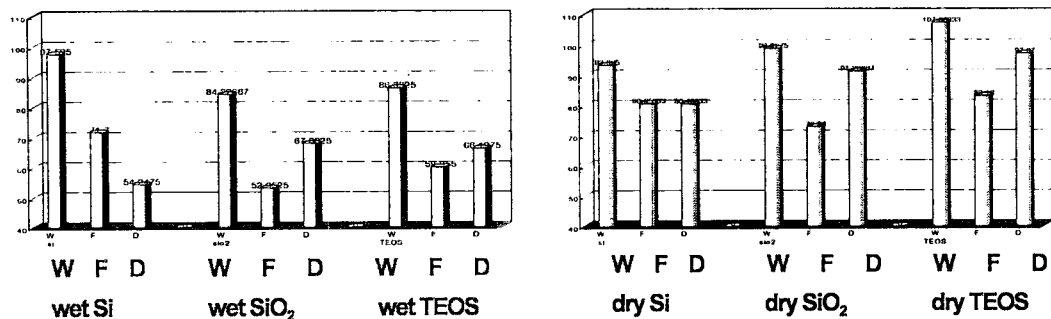


Figure 2. Static contact angles of liquids on sample surface, W : water, F : formamide, D: diiodomethane.

Sample Name	Total (mN/cm)	Disperse	Polar	Acid	Base
wet Si	32.29	31.88	0.4122	0.0723	0.5873
wet SiO ₂	29.25	24.07	5.185	5.015	1.34
wet TEOS	29.64	25.02	4.621	2.586	2.065
dry Si	20.38	17.24	3.135	0.4858	5.057
dry SiO ₂	14.55	12.17	2.373	5.65	0.2491
dry TEOS	10.4	9.766	0.6318	4.075	0.0245

Table 1. Calculated surface free energies and parameters based on Lewis acid/base theory.

표면에 대한 보다 많은 정보를 얻기 위해서 동접촉각 측정이 이루어 졌다. Figure 3 에서는 전진각과 후진각의 차이 ΔH 를 보여주고 있다. 건식세정후 증착된 시편의 ΔH 는 습식세정후 증착된 시편의 ΔH 보다 더 큰 값을 보인다. 이는 건식세정후 증착된 시편의 표면에 CF_x 분자의 불균질한 표면 덮힘성에 기인한 것으로 생각된다.

TEOS 표면의 증착전후의 모양은 AFM 을 통하여 측정되었다. Figure 4 에서 보듯이 습식세정한 시편이 건식세정보다 R_{pv}(peak to valley) 와 R_{rms}(root-mean-square)값이 더 크고 거친 것을 알 수 있고 증착후에는 그리 큰

은결 알 수 있다

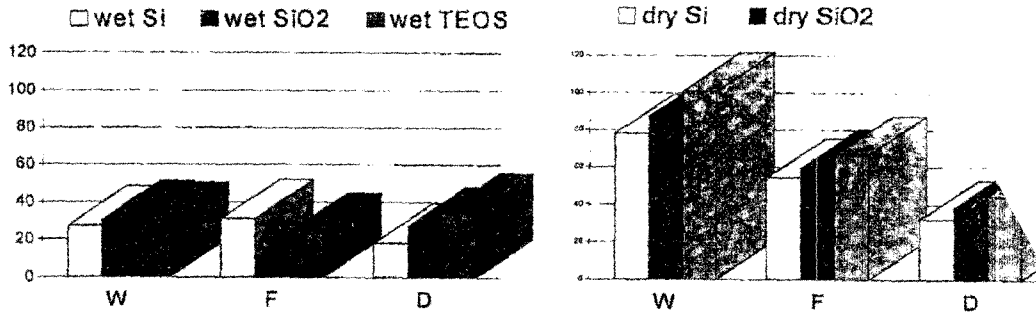


Figure 3. ΔH (hysteresis) of liquids on sample surface, W : water, F : formamide, D: diiodomethane.

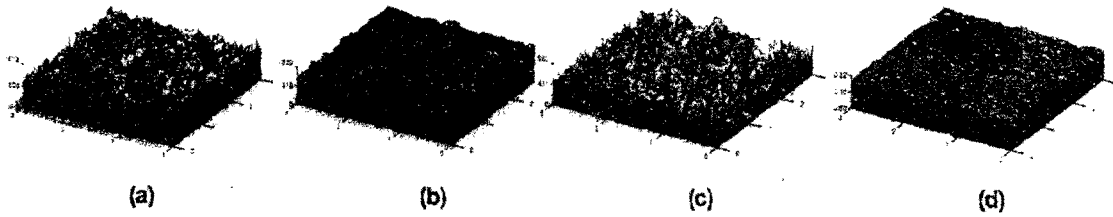


Figure 4. 3D-AFM images ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) of (a) wet cleaned ($R_{p,v}=1530 \text{ \AA}$, $R_{rms}=184 \text{ \AA}$), (b) after PFDA deposited ($R_{p,v}=1260 \text{ \AA}$, $R_{rms}=82.4 \text{ \AA}$), (c) dry cleaned ($R_{p,v}=1060 \text{ \AA}$, $R_{rms}=115 \text{ \AA}$), and (d) after PFDA deposited ($R_{p,v}=1060 \text{ \AA}$, $R_{rms}=86.4 \text{ \AA}$) on TEOS substrate.

VASE 를 이용한 증착된 박막의 두께 측정값은 Table 2 에 나타나 있다. 건식세정에 비해 습식세정에 의해 식각이 많이 일어났고 특히 TEOS 의 경우 가장 많이 일어났다. 가장 높은 접촉각을 보이는 건식세정후 증착한 TEOS 시편이 가장 많이 증착되어 있었다.

Sample	Thickness of etched SiO_2	Amount of etched SiO_2	Thickness of deposited PFDA
wet -Si			16.53 \AA
wet - SiO_2	3902 \AA	98 \AA	31.98 \AA
wet -TEOS	1023 \AA	977 \AA	77.96 \AA
dry -Si			46.77 \AA
dry - SiO_2	3954 \AA	46 \AA	24.08 \AA
dry -TEOS	1931 \AA	69 \AA	183.99 \AA

Thickness of etched SiO_2 and deposited PFDA on sample substrates.