

접촉각 측정을 통한 불화 유기박막의 특성 평가

박진구 · 차남구 · 신형재* · 박장호**

한양대학교 금속재료 공학과

*삼성전자 중앙 연구소

**사이언스테크

Characterization of Fluorocarbon Thin Films by Contact Angle Measurements

Jin-Goo Park, Nam-Goo Cha, Hyung-Jae Shin*, Jang-Ho Park**

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

*Samsung Electronics, Central Research Lab

**Science Technology, Ansan, 425-791, Korea

(1999년 2월 4일 접수, 1999년 3월 22일 게재승인)

초 록 : Monolayer 두께의 불화된 유기박막의 특성을 접촉각 측정을 통해 분석 하였다. 정접촉각을 표면장력이 다른 세 가지의 극성 (water, formamide), 비극성 (diiodomethane) 용액을 이용하여 Teflon, Spin coating된 FC막, 기상증착된 PFDA와 FC막위에 측정하였다. Aluminum위에 증착된 불화 유기박막이 물에 대해 130°가 넘는 가장 큰 정접촉각을 나타내었다. 반면에 산화막위에 증착된 유기박막은 70° 미만의 낮은 접촉각을 갖었다. Teflon은 108°, Spin coating 된 막은 121°로 측정되었다. 이들 측정된 값을 이용 Lewis acid/base 이론에 적용 박막의 표면에너지를 계산한 결과 Teflon의 경우는 18 dynes/cm, Spin coating 된 유기박막은 8.4 dynes/cm의 낮은 에너지 값이 계산되었다. 실리콘과 산화막위에 증착된 유기박막은 상대적으로 높은 31~35 dynes/cm의 값을 나타내었으나 aluminum위에 증착된 막에서는 Lewis base 항이 큰 흡수 값을 갖는 이례적인 경우가 발생하였다. 이때 흡수값을 무시한 경우 계산된 aluminum 상의 증착된 유기박막의 표면에너지는 PFDA가 13 dynes/cm, FC가 10 dynes/cm 이었다. 이는 동접촉각과 AFM 측정결과 다른 표면과는 다르게 aluminum상의 유기박막의 비균질성과 표면의 높은 거칠기에 기인함을 알 수 있었다.

Abstract : Monolayer thick fluorocarbon films were characterized by the contact angle measurements. The contact angles of three different liquids, water, formamide and diiodomethane were measured on spin coated, vapor phased deposited films and Teflon surface. The highest contact angle over 130° was observed on fluorocarbon films deposited on Al substrates while the lowest angles below 70° deposited on oxide. The surface energies were calculated based on Lewis acid/base theory. The surface energies of Teflon and spin coated FC films were calculated to have 18 and 8.4 dynes/cm, respectively. Higher energies of 31 to 35 dynes/cm were calculated on vapor phase deposited films on silicon and oxide. However vapor phase deposited films on aluminum only showed a large Lewis base energy term. It might be explained by the surface roughness and heterogeneity as observed by dynamic contact angles and AFM measurements.

1. 서 론

최근에 초소형 정밀기계(MEMS : microelectromechanical system) 분야에서 점착현상 방지를 위하여 불화 유기 박막이 이용되고 있다. MEMS는 높은 에너지의 친수성을 가지는 금속이나 산화물 재료를 이용하여 μm 단위의 매우 작은 구조물을 제작하는데 구조물 상호간 또는 구조물과

기관사이의 계면력(모세관 힘, 정전기력, van der Waals 힘 등)에 의해 점착(stiction)이 발생하게 된다^{1,2)}. 특히 습한 분위기에 시스템이 노출될 경우 친수성 표면 사이에 미세 모세관 응축이 발생하여 점착을 가속시켜 시스템의 신뢰성에 치명적인 영향을 미치게 된다. 따라서 MEMS제조와 구동시 점착방지를 위하여 소수성을 갖는 유기박막으로 표면개질이 연구되어지고 있다.

유기박막은 -C-H 나 -C-F, 또는 H-C-F의 결합 형태로 존재할 수 있는데 이중 불화된 유기박막은 낮은 에너지의 소수성 표면으로 특징 지워질 수 있다. 유기박막의 분석은 박막이 Monolayer 형태로 존재할 경우 고가의 분석기기의 사용 및 고난이도의 분석기술을 요하는 등으로 용이하지 않다. 그러나 유기박막은 접촉각 측정을 통해 소수성 정도와 균질성, 더 나아가 표면에너지의 계산에 의한 화학적 조성의 정성적 예측까지 가능하다. 접촉각 측정은 일반적으로 Monolayer 박막의 미세분석에 사용되는 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 나 SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) 와 같은 고가장비에 비해 단순하고 저렴하며 단시간 내에 원하는 정보를 아주 재연성 있게 정성적으로 얻어낼 수 있는 특징을 가지고 있다.

본 논문에서는 MEMS에 접착 방지용 유기박막으로 사용되는 Teflon-like 유기박막의 분석을 위해 정/동접촉각을 측정하여 표면의 소수성 정도와 균질성 그리고 표면의 에너지 계산을 하였고 증착된 유기박막의 특성을 AFM (Atomic Force Microscopy) 결과와 비교, 분석하였다.

2. 이론적 배경-접촉각 측정을 통한 표면에너지의 계산

액체가 고체 표면 위에서 이루는 접촉각의 측정은 접착 (adhesion), 표면처리 그리고 폴리머 표면 분석과 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석 기술로서, 수Å 단위의 단일층 변화에도 민감한 표면 분석 기술이다³⁾. 접촉각(θ)은 고체표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도로서, 대부분 고착된(sessile) 물방울에 의해 측정된다. 낮은 접촉각은 높은 젖음성(친수성, hydrophilic)과 높은 표면 에너지를 나타내고 높은 접촉각은 낮은 젖음성(소수성, hydrophobic)과 낮은 표면 에너지를 나타낸다. 평평한 고체표면에 접촉한 액체의 접촉각은 액체-고체-기체 접합점에서 계면 장력의 상호작용에 의해 결정되는 아래의 Young의 방정식인 식(1)에 의해 기술될 수 있다⁴⁾.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

여기서 θ 는 접촉각을 나타내고, γ_{LV} , γ_{SV} , γ_{SL} 은 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 상호간 크기와 방향을 가지는 벡터로 계면 에너지를 나타낸다.

Young의 방정식은 평탄하고(smooth) 균질하며 변형되지 않는 이상적인 표면에서 유도된 식으로 하나의 안정한 접촉각을 갖는다. 그러나 실제표면에서는 표면 거칠기(surface roughness), swelling 현상, 고체 표면의 화학적 불균질성 때문에 하나 이상의 접촉각을 나타낸다⁴⁾.

접촉각은 크게 정접촉각과 동접촉각으로 나뉘어진다. 정접촉각은 일반적으로 젖음성 측정을 위해 사용되어지며 주로 Sessile drop방법을 이용하여 측정된다. 동접촉각은 Wilhelmy plate method, Captive drop method 와 Tilting method로 측정된다⁴⁾. Captive drop method의 경우 액체를 기판 위에 떨어뜨린 다음 바늘을 통해 액체의 양을 서서히 증가 시키면서 고체-기체-액체의 3상의 계면을 관찰, 계면이 움직이기 바로 직전의 각을 전진각(advancing angle) 이라 하며, 그와 반대로 바늘을 통해 서서히 액체의 양을 감소시킴에 따라 3상의 계면이 움직이기 바로 직전의 각을 후진각(receding angle) 이라 한다.

접촉각 Hysteresis (ΔH)는 고체-액체-기체의 3상이 계면을 가지는 시스템이 열역학적으로 많은 준안정 상태를 소유함으로써 발생한다. 그리고 전진각(θ_a)과 후진각(θ_r)의 차이를 접촉각 Hysteresis라 하며, 표면의 불균질성(surface heterogeneity), 표면 거칠기(surface roughness), 표면 덮힘성(surface coverage) 및 분석중 분자의 재배열 등에 관한 정보를 제공한다. 일반적으로 전진각은 소수성 성분에 민감하고, 후진각은 친수성 성분에 민감하다. 표면 불균질성의 감소는 접촉각 hysteresis를 감소시킨다.

폴리머의 표면에너지(γ)는 특성상 재료가 점성과 탄성을 가지고 있어 직접적으로 측정할 수 없어 접촉각 측정을 통한 간접적인 방법으로 표면에너지를 계산하게 된다. 접촉각을 통해서 표면에너지를 구하는 준 경험적인 모델들이 존재하게 되는데, 한 개의 측정용액을 필요로 하는 Girifalco- Good-Fowkes-Young^{5),9)} 모델이 있고 두개의 측정용액을 필요로 하는 Owens-Wendt-geometric mean^{6),9)}, Wu-harmonic mean^{7),9)}이 있으며 세 개의 측

정용액을 필요로 하는 Lewis Acid/Base 모델이 있다^{8),9)}. 모든 상황에 있어서 통합적으로 쓰이는 모델은 존재하지 않으며 측정하고자 하는 표면에 따라 사용하고자 하는 모델을 결정해야 한다.

본 실험에서 사용된 Lewis acid/base 모델은 고체의 표면에너지는 비극성 (nonpolar)과 유도력 (induction forces) 및 분산 (dispersion)을 수반하는 Lifshitz-van der Waals (LW) 상호작용 항 (γ^{LW})과 전자 주개/받개 상호작용 (electron donor-acceptor interaction)과 수소결합 (hydrogen-bonding)을 수반하는 Lewis acid-base (AB) 상호작용 항 (γ^{AB})의 합으로 아래의 식(2)와 같이 표현될 수 있다.

$$\gamma_S = \gamma_S^{LW} + \gamma_S^{AB} \quad \text{여기서 } S=\text{solid} \quad (2)$$

γ_S^{LW} 항은 diiodomethane이나 α -Bromonaphthalene과 같은 비극성 용액을 이용하여 표면의 접촉각을 측정한 후 아래의 식(3)에 의해 결정될 수 있다.

$$\gamma_S^{LW} = \frac{\gamma_{l_1}^{LW} (1 + \cos\theta)^2}{4} \quad (3)$$

여기서 l_1 = liquid 1 (비극성 용액) 이다.

γ_S^{AB} 는 식(4)로 표시될 수 있다.

$$\gamma_S^{AB} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad (4)$$

여기서 γ^+ = Lewis acid parameter (electron acceptor), γ^- = Lewis base parameter (electron donor) 이다. γ^+ 와 γ^- 는 계산된 γ_S^{LW} 와 두 극성 용액의 접촉각을 측정하여 아래의 식을 연립으로 풀어 계산할 수 있다.

$$\gamma_{l_2} (1 + \cos\theta) - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{l_2}^{LW}} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{l_2}^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_{l_2}^+} \quad (5)$$

여기서 l_2 = liquid 2 (물과 같은 극성용액)

$$\gamma_{l_3} (1 + \cos\theta) - 2\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_{l_3}^{LW}} = 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_{l_3}^-} + 2\sqrt{\gamma_S^- \gamma_{l_3}^+} \quad (6)$$

여기서 l_3 = liquid 3 (formamide와 같은 극성용액)

Table 1은 유기박막의 표면 에너지를 구하는데 사용되는 극성, 비극성 용액의 표면장력의 매개 변수들을 보여주고 있다⁸⁾

아직 그 이유는 명확하지 않지만 Lewis acid/base 이론에 의한 표면에너지 계산에서 $\sqrt{\gamma_S^-}$ 는 매우 드문 경우에 음수로 나타나는데 일반적으로 이런 상황은 실험적인 오류로 간주하여 인위적으로 무시할 수 있다. 음수값을 가지는 $\sqrt{\gamma_S^+}$ 는 보다 종종 일어날 수 있는데 $\sqrt{\gamma_S^+} < 0.05$ 인 경우는 0으로 간주할 수 있다⁸⁾.

Table 1. Surface tension parameters(in dynes/cm) of probe liquids used for experiments.

	γ	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-
Water	72.8	21.8	51	25.5	25.5
Formamide	58	39	19	2.28	39.6
Diiodomethane	50.8	50.8	0		

3. 실험방법

실험에 bare p-type(100) 실리콘 웨이퍼와 실리콘에 산화막을 6000Å 성장시킨 웨이퍼, 그리고 Al

을 약 5000Å 정도 Sputter시킨 웨이퍼를 유기박막을 형성 시키기 위한 기관으로 사용하였다. 형성된 불화 유기박막과의 비교 평가를 위해 아세톤으로 세정된 bulk Teflon을 사용하였다. 유기박막 증

착 전에 Si와 SiO₂를 성장시킨 시편은 H₂SO₄와 H₂O₂의 4:1 혼합액에서 10분간 세정한 후 초순수로 수세하고 0.5% HF 용액에서 5분 수세한 후 N₂로 건조하였다. Al 막은 73% H₃PO₄, 4% HNO₃, 3.5% CH₃COOH 그리고 19.5%의 초순수 혼합액에서 1분 30초간 세정후 초순수에서 수세한 후 N₂로 건조하였다.

유기 박막 제조를 위해 사용된 FC 722 (solute)와 FC 40 (solvent)은 3M사에서 제공되었고 PFDA (CF₃(CF₂)₆COOH)는 Lancaster Synthesis Inc.로부터 구입되었다. 유기박막을 Spin Coating하기 위해 FC 722와 FC 40을 1:1로 혼합한 후 3800 rpm에서 60 sec 동안 회전시킨 후 대기중에서 100℃, 15분간 baking 하였다. 진공 오븐의 온도를 100℃와 110℃로 각각 유지하면서 4.5×10² Torr에서 100 mg의 PFDA와 1000ul의 FC 722 : FC 40 (1:5)의 혼합액을 30분과 40분 각각 증착한 후, N₂ 분위기에서 PFDA는 300 Torr에

서 20분, FC는 580 Torr에서 30분 열처리하여 기상 증착 하였다.

증착된 불화 유기박막의 접촉각과 표면에너지를 계산하기 위해서 측정용액으로 Millipore Milli-Q 시스템에서 생산된 18.2MΩ·cm의 DI Water (극성, $\gamma=72.8$ dynes/cm)와 Sigma Chemical Co.로부터 구입한 formamide (CH₃NO, 극성, $\gamma=58$ dynes/cm) 및 diiodomethane (CH₂I₂, 비극성, $\gamma=50.8$ dynes/cm)이 이용되었다. 비극성 용액인 diiodomethane(CH₂I₂)은 분자크기가 크고 비극성이기 때문에 극성이나 표면의 기공등에 의한 용액과 표면사이의 반응을 최소화 하면서 접촉각 측정을 하기 위하여 사용되었다.

접촉각 측정은 Kruss사의 G10 접촉각 측정기를 이용하여 측정 하였다. Fig 1은 접촉각 측정기의 개략도를 보여주고 있다. 접촉각 측정은 syringe를 통하여 시편위에 시약을 떨어뜨리면 CCD camera를 통해 물방울 이미지(image)가 com-

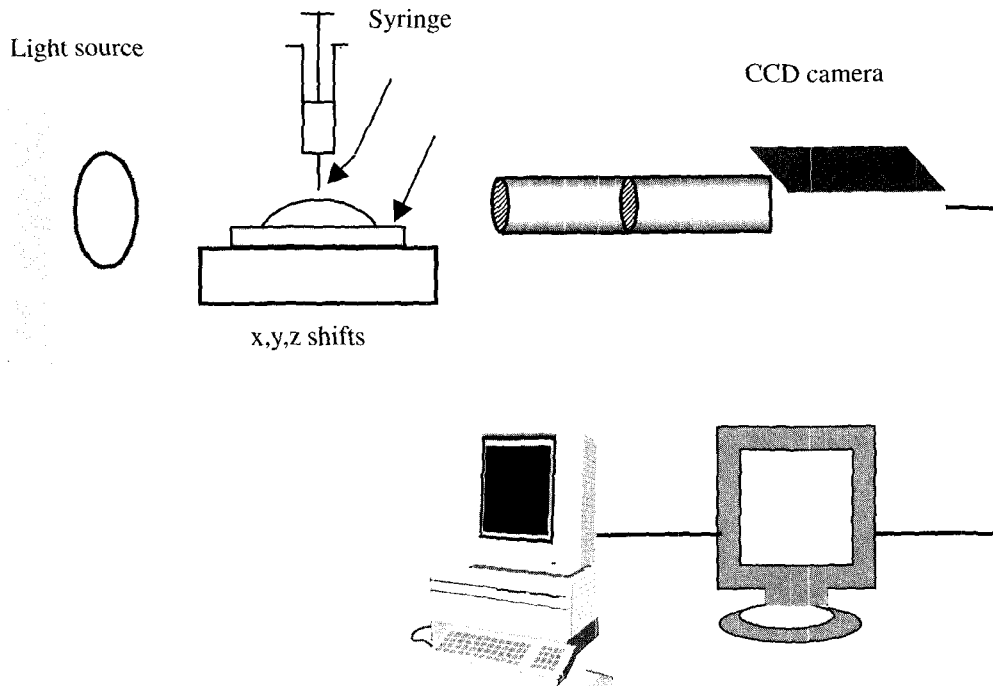


Fig. 1. Schematic diagram of Kruss G10 contact angle analysis system used to measure static and dynamic contact angles.

puter로 전달되어 computer에 내장되어 있는 program에 의해 정접촉각과 동접촉각이 측정된다. 동접촉각을 측정하기 위하여 Captive drop method 가 이용되었다. 실험 계산 결과 불화유기 박막의 평가에 있어서 논문에 잘 알려진 Solid Teflon의 표면에너지 값과 가장 근접한 값을 가지는 Lewis acid/base 모델을 바탕으로 표면에너지를 계산하였다. AFM (Park Scientific Instruments, Autoprobe M5S) 관찰은 증착 전후의 박막의 균질성을 알아보기 위해서 Si₃N₄의 팁을 가지고 수행되었다. 표면의 변화를 관찰하기 위하여 주사 면적에서 R_{rms}(root-mean-square roughness)와 R_{p-v}(peak to valley roughness) 값이 불화 유기박막 증착 전, 후에 비교 평가되었다. 주사 면적에서 data point(N) 수에 대하여 R_{rms}는 다음의 식(7)에 의해 결정되어졌다.

$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad (7)$$

여기서 Z_n = height at a point (X,Y), = mean Z height. R_{p-v} 값은 가장 높은 점과 가장 낮은 점 사이의 차이로 식(8)로 표현된다.

$$R_{p-v} = Z_{max} - Z_{min} \quad (8)$$

4. 실험결과 및 고찰

표면의 극성 및 에너지를 계산하기 위해 극성과 비극성 용액을 이용하여 기상 증착된 유기 박막의 정접촉각을 Spin Coating한 FC 막과 Bulk Teflon 표면과 함께 측정하였다. Table 2는 불화

Table 2. Static contact angles of liquids on various substrates

	Solid Teflon			Spin Coating			Vapor Phase deposited					
				FC(1:1)			PFDA			FC(1:5)		
	W	F	D	W	F	D	W	F	D	W	F	D
Si							94	68	57	94	71	63
SiO ₂	108	86	80	121	100	100	70	54	65	74	57	61
Al							133	72	123	135	106	123

W : water, F : formamide, D : diiodomethane

된 유기표면들의 정접촉각을 보여주고 있다. 물에 대한 정접촉각은 기상 증착시킨 FC박막의 경우 최고 135°로 Teflon (108°)이나 Spin Coating 시킨 FC박막 (121°) 보다도 높은 값을 측정할 수 있었다. 저에너지의 유기 표면에서 측정되는 접촉각은 사용되는 용액의 표면장력의 크기와 비례한다. 즉 용액의 표면장력이 표면의 에너지보다 클수록 용액과 표면사이에서 더 큰 접촉각을 갖게 된다. 안정된 불화유기물인 bulk Teflon 위에서 측정된 극성 용액인 물과 formamide 그리고 비극성 용액인 diiodomethane 의 표면 접촉각은 용액의 표면 장

력이 감소함에 따라 감소 하였다. 이는 -CF₂ 로 안정된 비극성의 성질을 갖고 있는 Teflon 표면은 용액과 극성반응으로 인한 접촉각에 영향을 미치지 않음을 시사하고 있다. 실리콘 웨이퍼 표면에 증착된 불화유기 박막 역시 Teflon 위에서 얻은 접촉각 보다는 작지만 용액의 표면장력에 따라 동일한 경향을 나타내었다. 그러나 SiO₂에 증착된 유기박막은 formamide를 이용하여 측정된 접촉각이 diiodomethane을 이용하여 측정된 접촉각보다 약간 작은 값을 가졌다.

Al의 경우는 그 정도가 더 커서 PFDA의 경우

표면장력이 큰 formamide가 diiodomethane보다 최고 51° 더 낮은 정접촉각을 측정하였다. 이는 bulk Teflon 표면에서 각 접촉각 측정 용액이 보여주는 것과 반대의 경향을 보여주고 있다. 극성, 비극성 용액을 이용하여 접촉각을 측정한 결과 SiO₂ 나 Al위에 기상 증착된 막은 Teflon에 비해 상당히 불안정한 상태임을 짐작하게 한다. Spin coating

된 FC막의 경우 formamide와 diiodomethane에 의해서 측정된 정접촉각은 유사한 값을 나타냈다.

극성과 비극성의 용액을 이용한 정접촉각 측정을 통해 Lewis acid/base 이론에 의해 표면의 에너지를 계산하였다. 각각의 표면에너지 항과 계산된 표면 에너지 값이 Table 3에 나타나 있다. Teflon 표면은 알려진 대로 비극성항인 γ^{LW} 가 극성

Table 3. Calculated surface free energies and their surface energy parameters based on Lewis acid/base theory

	γ^{LW}	γ^{AB}	γ^+	γ^-	γ_S
Solid Teflon	17.49	0.5926	0.4243	0.1932	18.09
Spin Coated FC(1:1) On Si, SiO ₂ , Al	8.672	-0.2742	0.8494	-0.022	8.3978
PFDA on Si	30.3	1.247	0.4067	0.9567	31.55
FC(1:5) on Si	26.85	1.665	0.4460	1.554	28.51
PFDA on SiO ₂	25.70	10.19	2.057	12.62	35.89
FC(1:5) o SiO ₂	28.00	7.041	1.208	10.26	35.04
PFDA on Al	2.633	-50.20	31.01	-22.82	13.75
FC(1:5) on Al	2.633	-6.161	4.329	-2.16	10.51

항인 γ^{AB} 보다 훨씬 커 비극성의 성질을 가짐을 알 수 있고 표면에너지는 약 18 dynes/cm의 값으로 계산되었다. 이는 Zisman에 의해 측정된 임계표면장력(γ_c)와 일치하는 결과이다⁶⁾. Spin coating 된 FC(1:1) 유기막 또한 극성항중 염기성 항인 γ^- 가 아주 작은 음수값을 나타내었다. 이 경우는 음수항을 무시할 수 있는데⁹⁾ 이는 Teflon과 같이 spin coating 된 FC (1:1)막도 초기 기관의 종류와 무관하게 비극성의 성질을 갖고 표면에너지는 Teflon 보다 낮은 8.6 dynes/cm로 계산되었다.

실리콘과 산화막위에 기상증착된 유기박막의 경우 Teflon이나 Spin Coating된 유기박막과는 다르게 Lewis acid/base항이 비극성항 보다 큰 값을 가지고 극성항에서 산성항인 γ^+ 보다는 염기성항인 γ^- 가 더 큰 값으로 계산되었다. 이는 실리콘이나 산화막위의 증착된 불화유기박막이 충분한 coverage나 두께를 가지지 못하고 bulk 기관의 OH-나 수소결합등에 의한 Lewis base 성질에 영향을 받

았음을 시사하고 있다¹⁰⁾.

Al 위에 증착된 PFDA나 FC 유기 박막은 다른 유기박막과 다르게 γ^- 가 큰 값의 음수와 γ^+ 가 큰 양수 그리고 γ^{LW} 가 작은 경우를 보여주고 있다. 이는 불화 유기박막이 비극성 보다는 극성, 특히 Lewis 산성의 성질을 갖는 표면이라는 것을 나타내 주고 있다. 아직 이론적으로 확실하지는 않지만 큰 음수값의 γ^- 의 경우 실험적 오차로 취급하는 것이 일반적이다. 이론적 계산에서 다른 표면과 틀린 이러한 결과의 이유는 아직 분명하지 않지만 앞에서 설명한 표면장력이 더 큰 formamide가 diiodomethane보다 더 작은 정접촉각을 갖는 것에서 기인한다.

정접촉각 측정 결과만 볼 때 Al 위에 기상 증착된 FC 박막이 최상의 박막이라고 여겨질 수 있지만 정접촉각 측정만으로 표면에 대한 정확한 해석은 어렵기 때문에 captive drop 방법에 의한 동접촉각 측정을 통해 전진각과 후진각을 각각의 표면

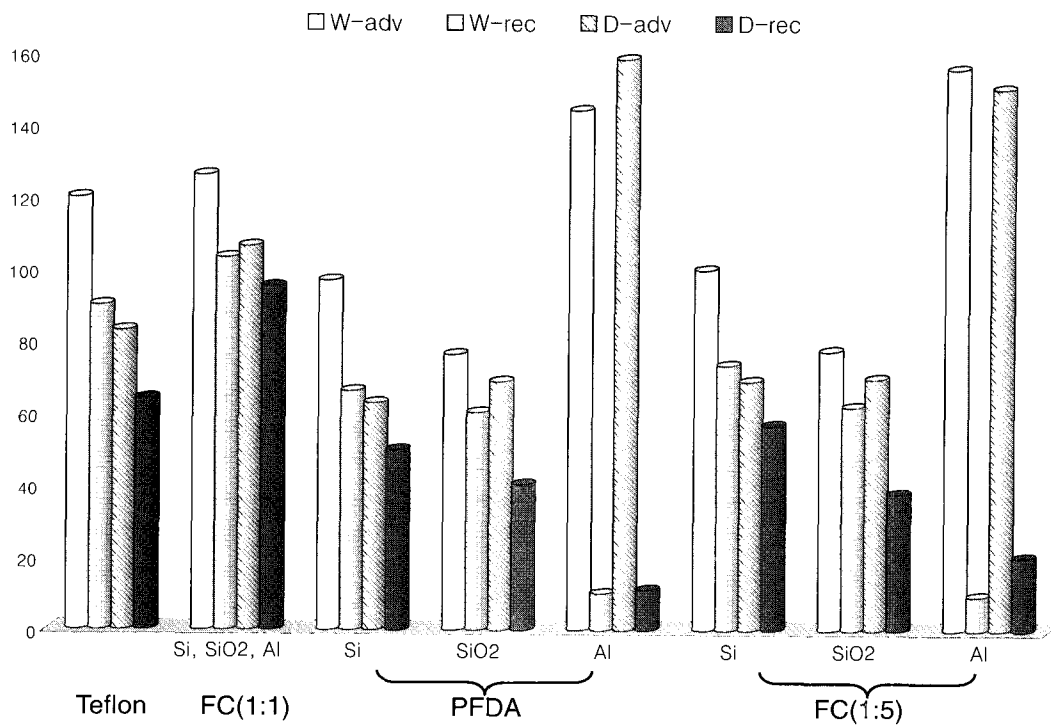


Fig. 2. Dynamic contact angles of each substrate; W-adv : water advancing angle, W-rec : water receding angle, D-adv : diiodomethane advancing angle, D-rec : diiodomethane receding angle. Teflon FC(1:1) PFDA FC(1:1) FC(1:5)

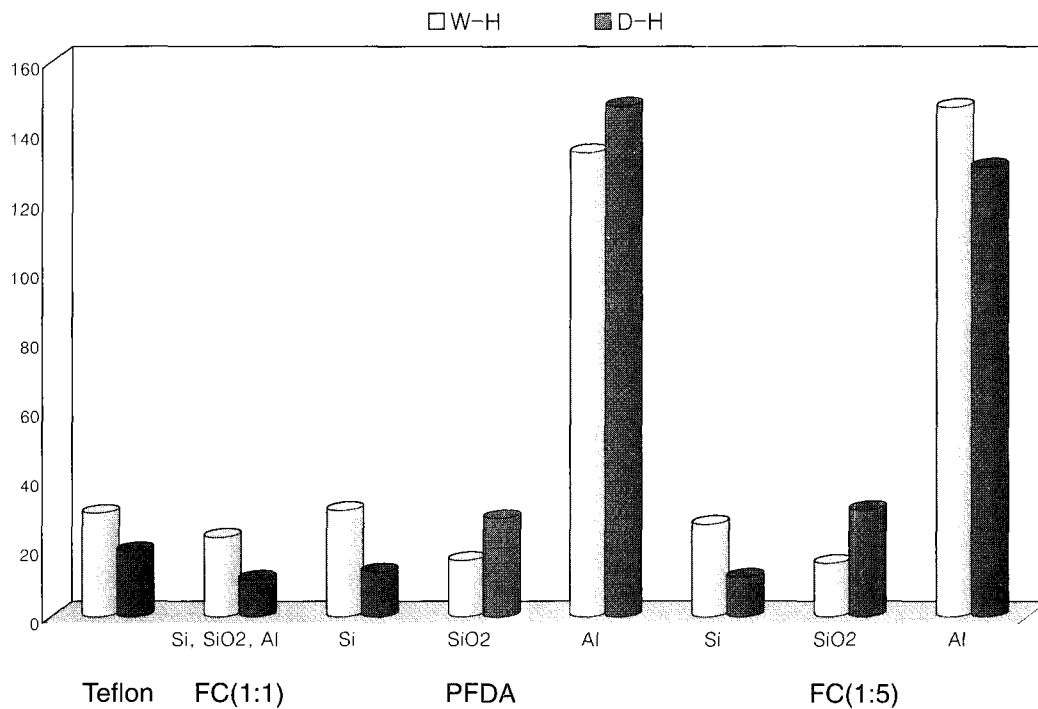


Fig. 3. Hysteresis of each substrate; W-H : water hysteresis, D-H : diiodomethane hysteresis.

위에서 극성 용액인 물과 비극성 용액인 diiodomethane을 이용하여 측정, 박막을 평가 하였다.

Fig 2와 3은 준비된 불화유기 박막 위의 전진각과 후진각 그리고 $\Delta H(\theta_a - \theta_r)$ 를 측정 한 결과를 보여주고 있다. ΔH 는 표면의 거칠기나 극성, 화학적 균질성, 용액과 표면과의 반응등에 의해서 영향을 받는데 극성 용액과 비극성 용액을 이용하여 측정된 Teflon의 ΔH 는 큰 차이가 없었다. 실리콘과 산화막 위에 기상증착된 유기 박막도 ΔH 에 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 Al 위에 증착된 유기 박막은 PFDA 나 FC 의 경우 모두 전진각과 후진각 사이에 큰 값 차이를 보였다. θ_a 가 표면의 소수

성과 비극성 인자에 의해 영향을 받는 반면 θ_r 는 표면의 친수성과 극성인자에 의해 결정됨을 고려할 때 Al위에 증착된 PFDA, FC 유기 박막은 화학적 균질성과 coverage가 다른 경우의 유기박막에 비해 빈약하다고 사료된다.

증착된 유기박막의 증착 전후의 모양은 AFM을 통해 관찰 하였다. Fig 4와 5에서 보는 것과 같이 실리콘이나 산화물 표면의 R_{rms} 는 증착전 초기표면이 0.93Å과 7.7Å의 매우 평탄하였고 유기박막 증착후에도 표면의 R_{rms} 값의 큰 변화는 관측되지 않았다. 그러나 Fig 6에서 보여진 바와 같이 표면의 R_{rms} 와 R_{PV} 의 값에는 증착 후에 약간의 감소가 있었으나 실리콘이나 산화막에 비교해서는 매우 거칠

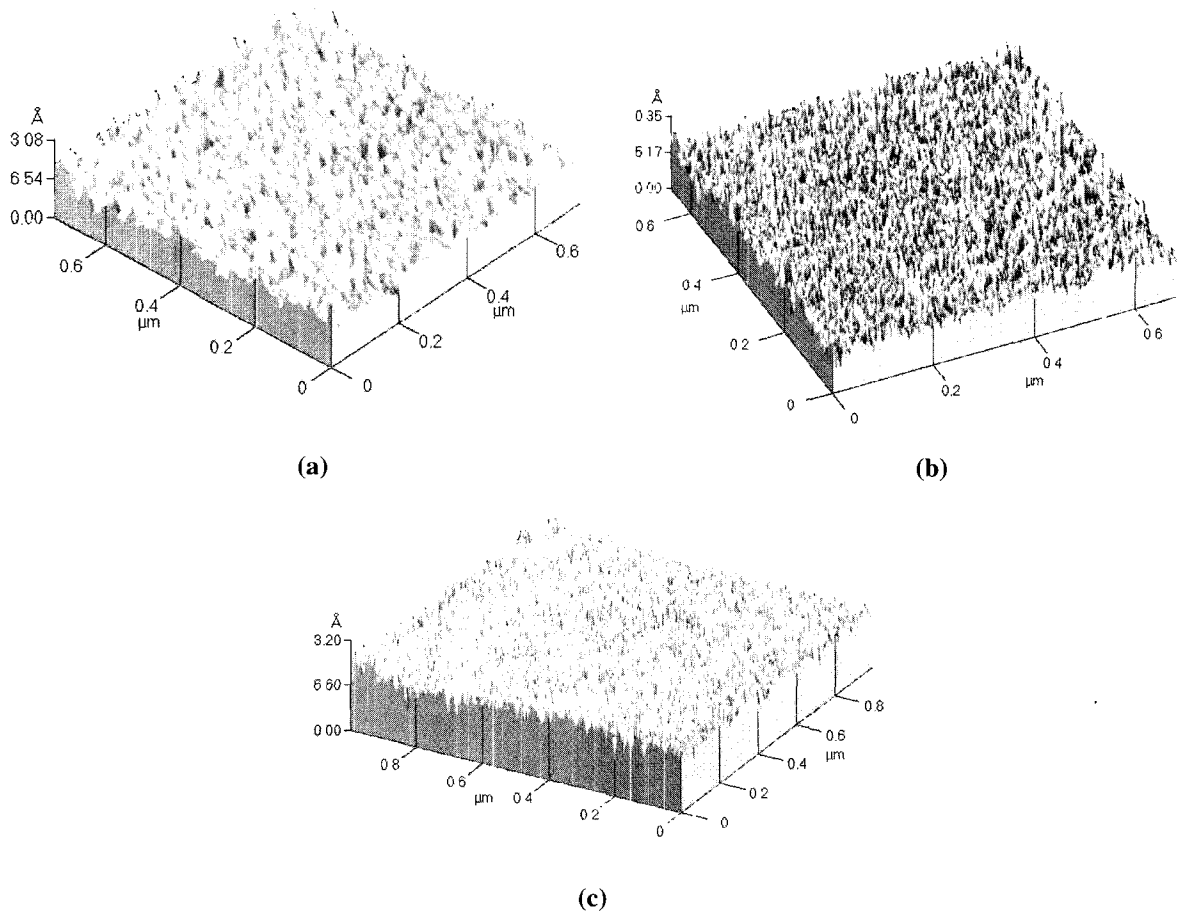


Fig. 4. 3D-AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of (a) initial Si surface before the deposition ($R_{PV}=11.0\text{\AA}$, $R_{rms}=0.93\text{\AA}$), and VP deposited (b) PFDA($R_{PV}=9.34\text{\AA}$, $R_{rms}=0.87\text{\AA}$), and (c) FC (1:5) film ($R_{PV}=9.0\text{\AA}$, $R_{rms}=0.98\text{\AA}$) on Si substrate.

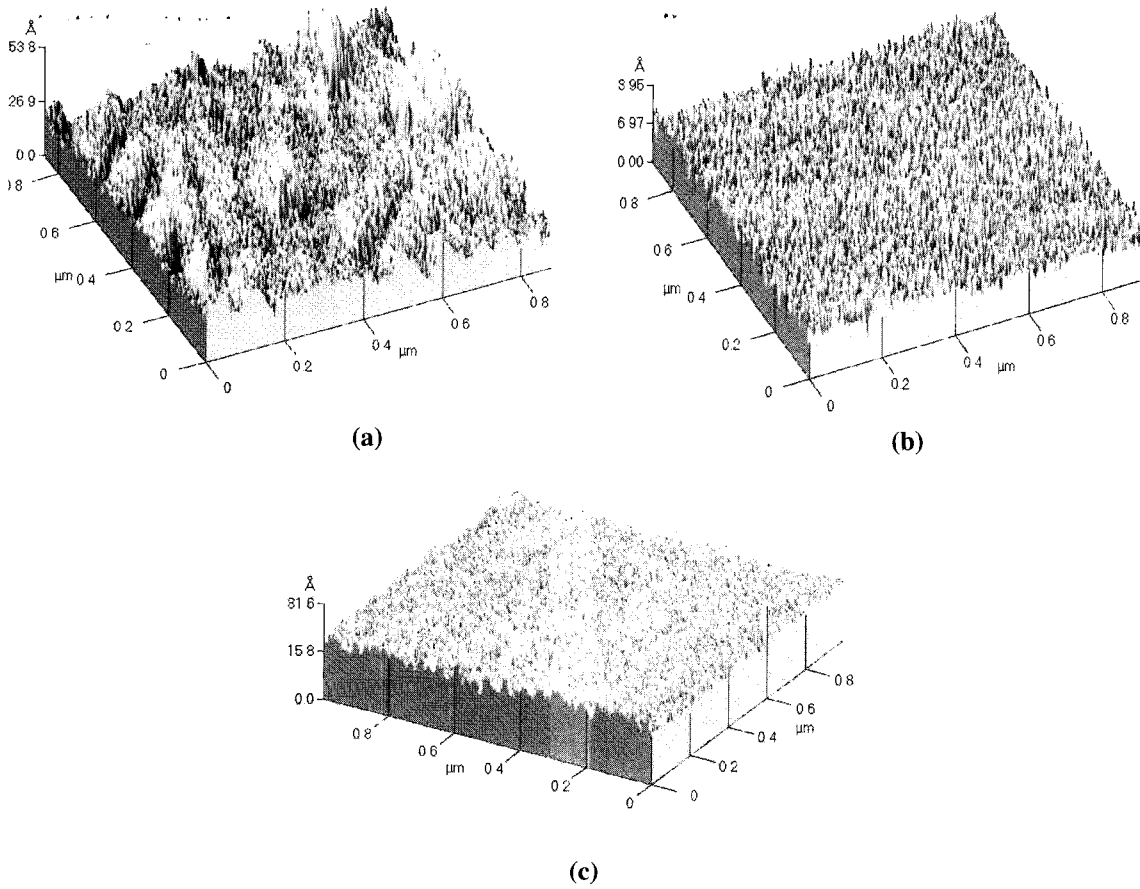


Fig. 5. 3D-AFM images ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) of (a) initial SiO_2 surface before the deposition ($R_{PV}=63.4 \text{ \AA}$, $R_{ms}=7.7 \text{ \AA}$), and VP deposited (b) PFDA ($R_{PV}=12.3 \text{ \AA}$, $R_{ms}=1.23 \text{ \AA}$), (c) FC (1:5) film ($R_{PV}=120 \text{ \AA}$, $R_{ms}=9.83 \text{ \AA}$) on SiO_2 substrate.

었다. 이러한 표면의 거칠기와 CF분자의 불균질한 증착이 Al 위의 유기박막이 다른 박막과 다른 표면 에너지 성질과 큰 접촉각 hysteresis를 갖는 원인이라고 여겨진다.

5. 결론 및 요약

접촉각 측정을 통해 Monolayer 두께의 불화된 유기박막의 평가를 수행하였다. 접촉각 측정결과 Al위에 증착된 유기박막이 Teflon이나 Spin coating된 막보다 높은 정접촉각을 가지고 있었다. Al에 PFDA를 기상증착한 경우, 표면장력이 큰 formamide가 diiodomethane보다 최고 51° 더 낮

은 정접촉각을 측정하였다. 극성과 비극성의 용액을 이용한 정접촉각 측정을 통해 Lewis acid/base 이론에 의해 표면의 에너지를 계산하였다. 실리콘과 산화막위에 기상증착된 유기박막의 경우 Teflon이나 Spin Coating된 유기박막과는 다르게 Lewis acid/base항이 비극성항 보다 큰 값을 가지고, 극성항에서 산성항인 γ^+ 보다는 염기성항인 γ^- 가 더 큰 값으로 계산되었다. Al 위에 증착된 PFDA나 FC 유기 박막은 다른 유기박막과 다르게 γ^- 가 큰 값의 음수와 γ^+ 가 큰 양수 그리고 γ^{LW} 가 작은 경우를 보여주고 있었다. 이는 Al 위의 불화 유기박막이 비극성 보다는 극성, 특히 Lewis 산성의 성질을 갖는 표면이라는 것을 나타내 주고 있다.

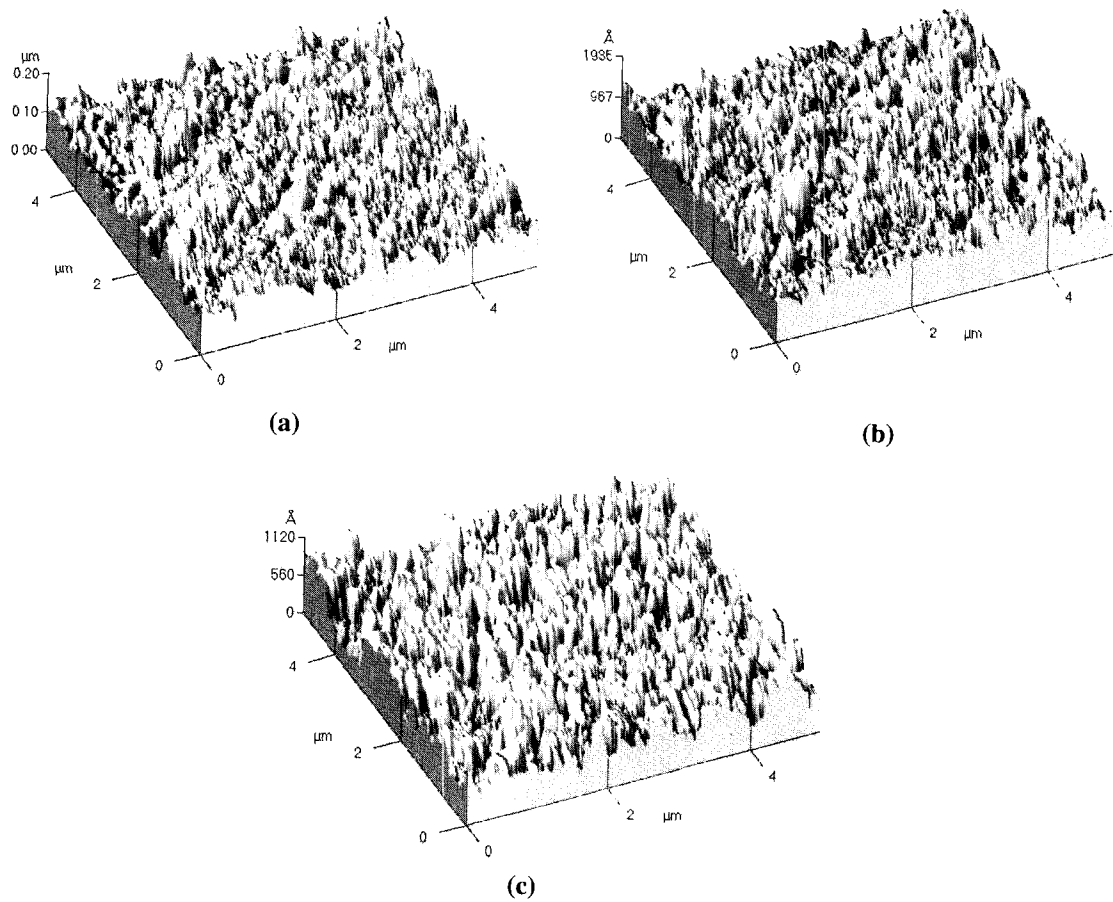


Fig. 6. 3D-AFM images ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) of (a) initial Al surface before the deposition ($R_{PV}=1670\text{\AA}$, $R_{ms}=203\text{\AA}$), and VP deposited (b) PFDA ($R_{PV}=1470\text{\AA}$, $R_{ms}=194\text{\AA}$), and (c) FC (1:5) ($R_{PV}=985\text{\AA}$, $R_{ms}=171\text{\AA}$) film on Al substrate

정접촉각 측정 결과만 볼 때 Al 위에 기상 증착된 FC 박막이 최상의 박막이라고 여겨질 수 있지만 정접촉각 측정만으로 표면에 대한 정확한 해석은 어렵기 때문에 captive drop 방법에 의한 동접촉각 측정을 통해 전진각과 후진각을 각각의 표면 위에서 극성 용액인 물과 비극성 용액인 diiodomethane을 이용하여 측정하였다. 극성 용액과 비극성 용액을 이용하여 측정된 Teflon의 ΔH 는 큰 차이가 없었다. 실리콘과 산화막 위에 기상 증착된 유기 박막도 ΔH 에 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 Al 위에 증착된 유기박막은 PFDA 나 FC의 경우 모두 전진각과 후진각 사이에 큰 값 차이를 보였다.

Al에서 큰 hysteresis는 표면이 상당히 불안정한 상태를 시사하였고 AFM 측정과 표면에너지 계산 결과, 이는 표면의 거칠기와 CF 분자의 불균질한 증착에 기인한 것으로 사료 되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부와 산업자원부가 주관하는 초소형 정밀기계 선도 기술 개발 사업 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다. 그리고 AFM분석을 해주신 삼성 종합기술원 이정현 박사님께 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. Maboudian, "Surface Processes In MEMS Technology [review]", Surface Science Reports, Vol. 30, N. 6-8, 1998, pp.1-60.
2. J.G. Park, M.J. Kwon, S.H. Lee, K.K. Lee, Y.K. Kim, H.J. Shin, "The vapor phase deposition of fluorocarbon films for the prevention of in-use stiction in micromirrors", Japanese Journal of Applied Physics Part 1 - Regular Papers Short Notes & Review Papers, Vol. 37 N. 12B, 1998, pp.7058-7063.
3. R.E. Johnson, R.H. Dettre, "Wettability", edited by J.C. Berg (Marcel Decker, Inc., New York), pp.2-73.
4. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 6th ed, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997), pp.347-389.
5. F.M. Fowkes, "Attractive Forces at Interfaces", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 56, No. 12, Dec. 1964, pp. 40-52.
6. D.K. Owens, R.C. Wendt, "Estimation of the Surface Free Energy of Polymers", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, 1969, pp.1741-1747.
7. S. Wu, "Polar and Nonpolar Interaction in Adhesion", J. Adhesion, 1973, Vol. 5, pp. 39-55.
8. R.J. Good, "Contact Angle, Wettability and Adhesion", edited by K.L. Mittal, (VSP BV, Urecht, The Netherlands, 1993), pp. 3-36.
9. Kuixiang Ma, Tai-Shung chung, Robert J. Good, "Surface Energy of Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters and Polyesteramide", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics., 1998, Vol. 36, pp. 2327-2337.
10. R.J. Good, C.J. van Oss, "Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies", edited by M.E. Schrader and G.I. Loeb (Plenum Press, New York, 1992), pp.1-27.