

초박막절편법을 이용한 폴리머 기판 위 하이브리드 다층박막의 투과전자현미경(TEM) 구조해석 기술

박 경 수

1. 서 론

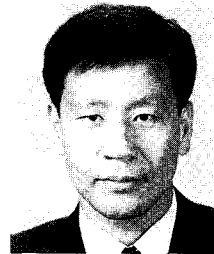
최근 전자제품의 소형화, 다기능화, 고성능화 추세가 가속화되면서 복잡한 여러 공정을 통하여 미세화, 박막화, 고집적화를 하기 위한 연구를 활발히 진행하고 있다. 특히, 폴리머 기판 위 하이브리드 다층박막은 고부가가치의 광학전자 재료로서 국내에서도 그 수요가 점차 증가하는 추세에 있지만, 아쉽게도 아직 국내 제조 기술이 크게 미흡한 실정이다. 그러나 최근에 국내 전자산업체에서도 이들 재료의 양산화를 위한 적극적인 연구단계에 있고, 그에 따라 분석기술의 수반이 크게 요구되는 상황에 있다. 하지만 이들 재료가 폴리머를 기판으로 그 위에 무기 재료, 금속 재료, 반도체 재료들이 박막형태로 증착되어 있는 하이브리드 재료이기 때문에 실제 분석하는데 어려움이 많다.

본 총설에서는 실제 전자산업 분야에서 응용하고 있는 이들 재료들에 대해 필자가 수행한 분석 예를 소개하고, 이때 적용한 초박막절편법^{1,2} 이용한 TEM 분석 기술의 유효성에 대해 간단히 언급하고자 한다.

2. 초박막절편법(Ultramicrotomy)

투과전자현미경(TEM) 분석은 얇게(약 0.1 μm 이하) 제작한 시편에 전자선을 투과시켜서 투과된 전자선으로부터 구조정보를 얻는 분석 방법이다. 이

때, 되도록 시편의 변형(artifact) 및 오염이 생기지 않도록 하는 것이 매우 중요하다. 현재 일반적으로 사용되고 있는 TEM 시편준비법으로는 분쇄법, 전해연마법, 이온밀링법, 화학연마법, 초박막절편법 등이 있다.^{3,4} 그 중에서 초박막절편법은 과거 생체 시료나 고분자 재료의 전자현미경 관찰용 시편제작에 국한하여 사용되어 왔으나, 최근에는 금속 또는 세라믹 미립자,⁵⁻⁸ 하이브리드 미립자,⁹ 도금층, 폴리머 기판 위 하이브리드 다층박막 등의 구조해석에 매우 효과적으로 응용되고 있다. 이는 초박막절편법에 사용되고 있는 울트라마이크로톰(ultramicrotome)의 고정밀화와 절삭용 다이아몬드 나이프의 출현 그리고 초박막절편법을 위한 주변기술의 발전 등으로 초박막절편법의 큰 단점으로 알려져 왔던 시편의 변형이 크게 감소되었기 때문으로 생각할 수 있다. 또한, 초박막절편법은 다른 TEM 시편준비법에 비해 비교적 시편제작이 간편하고 빠르며 제작된 시편의 관찰 가능 영역이 넓다는 장점도 가지고 있다. **그림 1(a)**



박경수

1984 인하대학교 금속공학과(학사)
1986 서울대학교 금속공학과(석사)
1989~ 포항산업과학기술연구소 주임
1992 연구원
1995 일본東北대학 재료물성학과(박사)
1995~ 삼성종합기술원 AE Lab.
현재 수석연구원

Transmission Electron Microscopy Studies of Hybrid Multilayers on Polymeric Substrates Utilizing Ultramicrotomy

삼성종합기술원 AE Lab. (Gyeong-Su Park, Analytical Engineering Lab., Samsung Advanced Institute of Technology, San 14-1 Nong-Seo Ri, Ki-Hung Ueb, Yong-In Gun, Kyung-Ki Do 449-900, Korea)

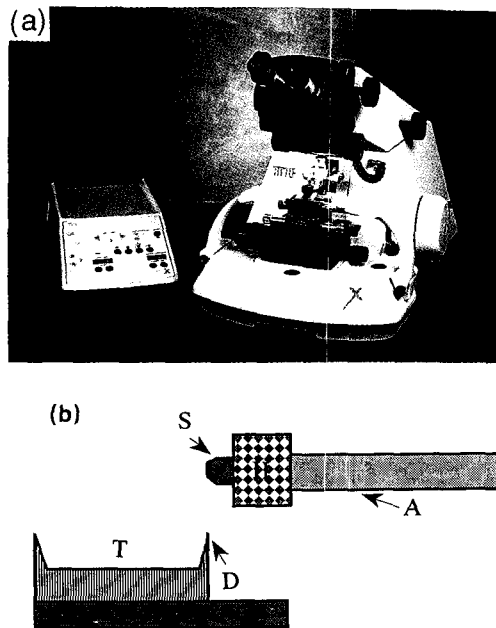


그림 1. (a) R사 제품의 울트라미크로톰 사진, (b) 울트라미크로톰의 기본동작 원리를 나타낸 개략도.

와 그림 1(b)는 R사의 울트라미크로톰 사진과 기본동작 원리를 나타낸 것으로, S는 수지로 고화시킨 시료의 sample block, H는 sample holder, A는 arm을 표시한다. Arm은 sample block을 절삭 두께 만큼 절삭 방향으로 전진시키는 역할을 하며 최소 1나노미터까지 조절할 수 있다. Sample block은 arm에 의해 다이아몬드 나이프(D)의 상하방향으로 움직이며 절삭된다. 이러한 동작을 arm이 반복하게 되면 절삭이 계속 진행되고, 절삭된 절편은 물로 채워진 knife trough(T)에 뜨게 되어 TEM용 시료 그리드로 쉽게 sampling 할 수 있다.

폴리머 기판 위 하이브리드 다층박막의 층상 구조를 TEM으로 분석하기 위해서는 오염 없는 얇은 단면 시편 제작이 가장 중요하다. 그러나 이들 재료의 얇은 단면 제작을 위해 이온밀링 할 경우, 폴리머 기판과 박막층 간의 이온밀링 속도의 차 또는 폴리머의 이온빔 손상 등으로 어려움이 많다. 이에 반해 초박막절편법은 다이아몬드 나이프로 직접 절삭하므로 이런 문제점 없이 TEM 시편 준비를 할 수 있다.

3. 본 론

다음은 최신 광학전자 재료로서 국내 전자산업체

에서도 경쟁적으로 개발하고 있는 6종류의 폴리머 기판 위 하이브리드 다층박막들을 초박막절편법을 이용한 TEM 분석법으로 구조 해석한 예들이다.

3.1 상변화형광디스크

새로운 DVD(digital versatile disk)용 저장매체로서 주목받고 있는 상변화형광디스크는 결정인 기록층에 레이저를 조사시켜 비정질의 기록마크를 만들어 정보를 저장한 후에, 기록마크의 상 차이 때문에 생기는 반사율 차이로 저장신호를 읽는 기록매체이다. 일반적으로 상변화형광디스크는 PC(polycarbonate) 기판 위에 수십에서 수백 나노미터 두께의 상 하부 유전체막(ZnS-SiO₂), 기록막(GeSbTe), 반사막(Al), 보호막(UV resin)으로 이루어져 있다. 이 디스크의 막 구조를 정확히 규명하기 위해서는 TEM 관찰용 박막단면 제작이 매우 중요하다. 그림 2(a)는 시료의 포매 없이 초박막절편법으로 절삭한 상변화형광디스크의 TEM 단면 이미지를 나타낸 것이다. 절삭 중 다이아몬드 나이프의 저항에 의해 생긴 균열이 일부 관찰되지만, 광디스크의 주요막 구조를 정확히 알 수 있다. 그림 2(b)는 그림 2(a)보다 얇게 절삭한 기록막의 단면을 초고압고분해능 전자현미경(가속전압 1250 kV)으로 관찰한 결과로, 기록막을 증착(as-deposited), 초기화(initialized), 기록(recorded)할 때의 상변화 과정을 원자단위로 직접 확인할 수 있음을 나타낸다.¹⁰⁻¹²

3.2 CRT용 투명 반반사(anti-reflection)막

비디오 디스플레이 터미널로 널리 활용되고 있는 CRT는 디스플레이 도중에 인간에게 해로운 전자파를 다량 방출시키는데, 이를 차단하기 위해 반반사, 안티글레어, 전도막 기능을 가진 투명 다층박막을 CRT 표면에 부착시키는 방법을 이용한다. 현재, 이들 막은 주로 상업용으로 개발된 roll-to-roll 스퍼터링 방법으로¹³ 제조되는데, 다층박막의 효율적인 디자인과 두께가 광학적 특성에 가장 큰 영향을 미친다. 따라서, 이들 막의 개발 및 특성 향상을 위해서는 다층막 구조를 정확히 분석하는 기술이 매우 중요하다. 그림 3(a)는 아크릴계 수지로 포매하여 초박막절편법으로 동시에 같이 절삭한 CRT용 투명 반반사막의 저배율 단면 TEM 이미지이다. 특징적으로 PET[poly(ethylene terephthalate)] 기판과 반반사막 사이에 수 마이크로미터 두께의 하드 코팅층을 관찰할 수 있다. 이 하드 코팅층은 투명 반반사막의 강도 유지 및 마모 방지 역할을 하는데, FT-IR 분석으로 아크릴계 수지에 vermiculite 라는

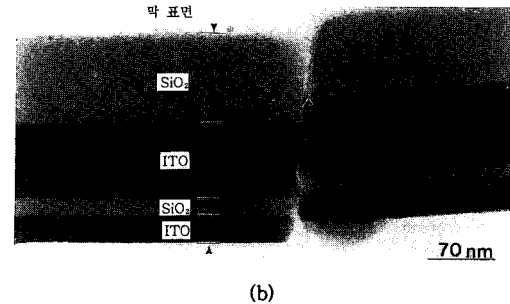
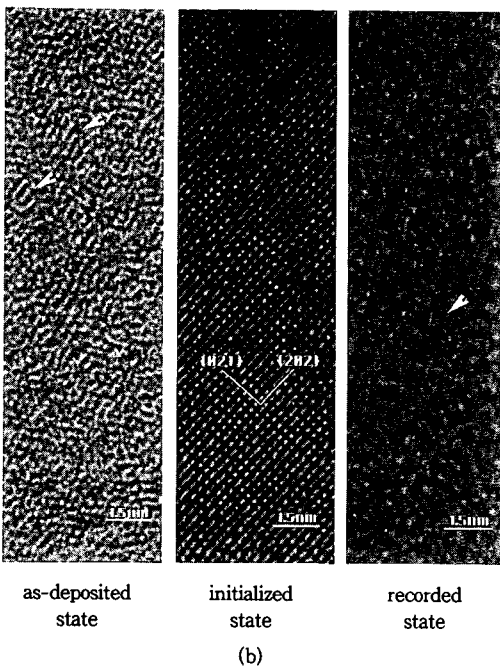
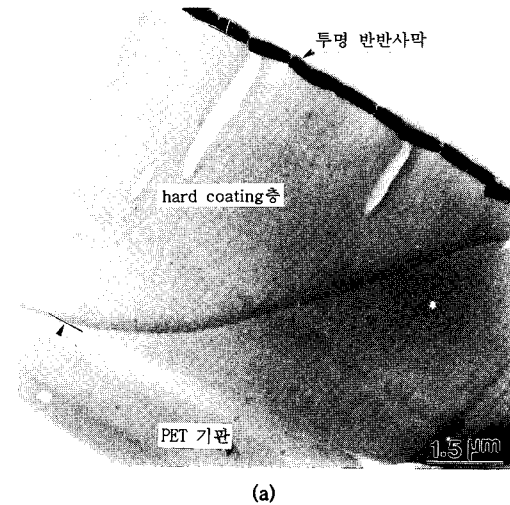
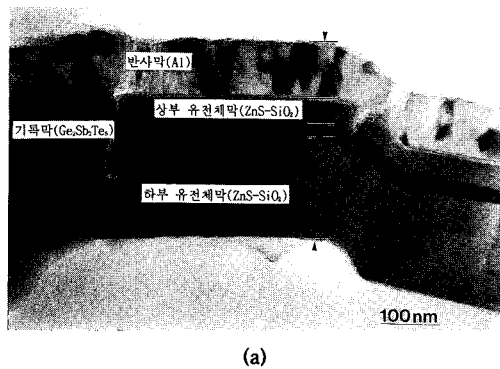


그림 3. (a) 초박막절편법으로 절삭한 CRT용 투명 반반사막의 저배율 TEM 단면 이미지, (b) 그림 3(a)의 투명 반반사막 부분만을 확대한 TEM 이미지.

그림 2. (a) 초박막절편법으로 절삭한 상변화형광디스크의 TEM 단면 이미지, (b) 상변화형광디스크 기록막을 증착, 초기화, 기록할 때의 상변화과정을 원자단위로 나타내는 초고압고분해능 전자현미경 이미지.

무기 충전제가 분산되어 있는 구조로 되어 있음을 알았다.¹⁴ 그림 3(b)는 그림 3(a)의 투명 반반사막 부분만을 확대한 TEM 이미지를 나타낸다. 비록, 절삭 중에 다이아몬드 나이프의 스트레스로 생긴 crack이 일부 관찰되지만 투명 반반사막이 4층막(SiO₂/ITO/SiO₂/ITO)으로 구성되어 있음을 뚜렷이 보여준다. 또한, 상부 ITO막에서 둘로 분리된 콘트라스트가 관찰되는데, 이는 상부 ITO막의 2단계 증착으로 인해 ITO막 조성이 조금씩 변화하였기 때문으로 생각된다.

3.3 카메라렌즈용 투명 정전기방지(anti-static)막

카메라렌즈 제조에는 정전기로 인해 렌즈에 미세 먼지가 부착하는 것을 방지하는 기술이 필수적으로 요구된다. 이를 위해 렌즈 위에 투명 정전기방지막을 코팅하는 방법이 사용된다. 그러나 이들 투명 정전기방지막 구조의 작은 차이는 렌즈의 광학특성에 절대적인 영향을 미치는 만큼, 디자인한 막이 원하는 구조를 정확히 이루고 있는지 확인할 수 있는 분석기술이 필요하다. 그림 4(a)는 아크릴계 수지로 포매하여 초박막절편법으로 동시에 같이 절삭한 카메라렌즈용 투명 정전기방지막의 저배율 단면 TEM 이미지이다. 렌즈 재료인 Columbia 수지와 투명 정전기방지막 사이에 수 마이크로미터 두께의 하드 코팅층이 관찰되고, 투명 정전기방지막이 5층막으로 구성되어 있음을 보인다. 그림 4(b)는 그림 4(a)의 투명 정전기방지막 부분만을 확대한 TEM 이미지로 각 층의 두께와 구성 성분(EDS 성분 분석으로부터 5층을 확인 : SiO₂/ITO/SiO₂/ITO/SiO₂)을 정확히

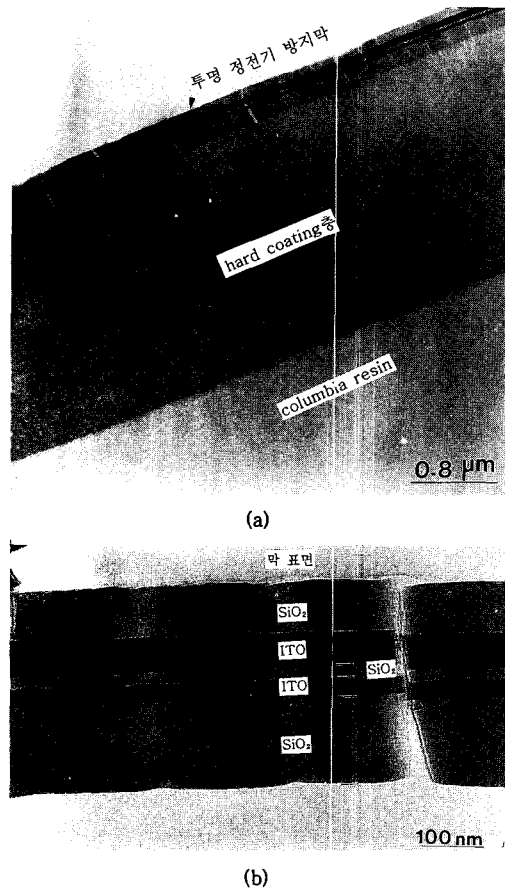


그림 4. (a) 초박막절편법으로 절삭한 카메라렌즈용 투명 정전기방지막의 저배율 TEM 단면 이미지, (b) 그림 4 (a)의 투명 정전기방지막 부분만을 확대한 TEM 이미지.

나타내고 있다.¹⁴ 전체적으로 이런 막 구조 디자인은 정전기방지용 투명 다층박막이 폴리머 기판 위에 강하게 증착되도록 할 뿐만 아니라, 렌즈의 정전기 방지 기능을 최대한으로 유지시킨다.

3.4 플라스틱 LCD용 투명 전도막

액정디스플레이 소자의 경량화나 저 가격화의 모델로서 기대되고 있는 플라스틱 LCD는 유리 대신 플라스틱을 기판으로 사용한다. 저온 공정에서 박막 형태로 증착한 플라스틱 기판 위의 투명 전도막은 실제 사용할 때 탄성과 강도 특성이 좋아야 한다. 이를 위해서는 신뢰성 높은 전도막 제조기술이 필요하고, 그에 따른 정확한 전도막 분석 기술이 수반되어야만 한다. 그림 5(a)는 아크릴계 수지로 포매하여 초박막절편법으로 동시에 같이 절삭한 플라스틱 LCD용 투명 전도막의 단면 TEM 이미지이다. 그림에서와 같이 LCD용 투명 전도막은 3층막으로, 각

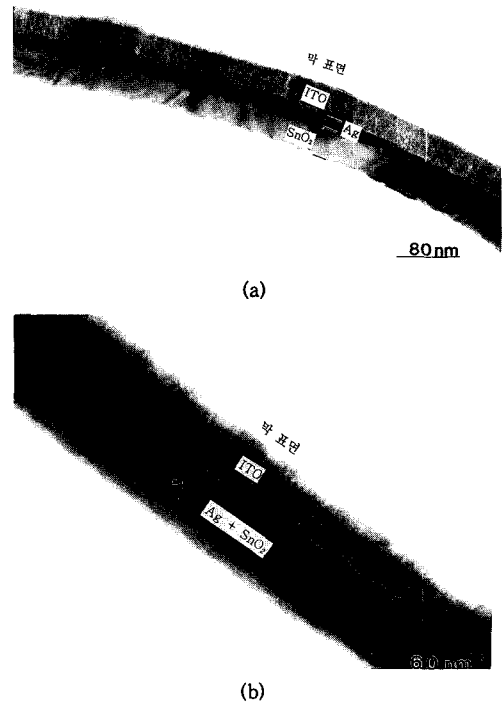
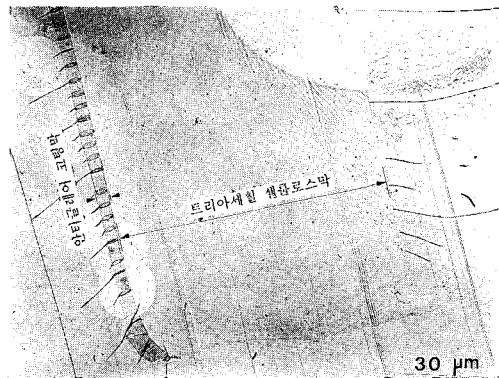


그림 5. (a) 초박막절편법으로 절삭한 플라스틱 LCD용 투명 전도막의 TEM 단면 이미지, (b) 얼룩부위에서 채취한 투명 전도막의 TEM 단면 이미지.

각 수십 나노미터 두께를 가진 박막들로 이루어져 있음을 보인다. 또한, EDS 분석으로 플라스틱 위의 투명 전도막 구성은 SnO₂/Ag/ITO 층 순으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 그림 5(b)는 그림 5(a)의 투명 전도막으로 플라스틱 LCD를 제조한 후에 장시간 구동해서 발생한 얼룩 부위만을 단면 관찰한 TEM 이미지이다. 그림에서와 같이 Ag층이 SnO₂층으로 확산되어 계면이 명확히 구분되지 않는다. 이로 부터 플라스틱 LCD의 장시간 구동으로 발생하는 얼룩은 투명 전도막 내의 Ag층이 SnO₂층으로 확산되어 발생하는 현상임을 증명할 수 있다.¹⁴

3.5 LCD 편광판용 안티글레어(anti-glare) 코팅막

액정디스플레이는 액정분자에 걸리는 전기의 유무 혹은 강약에 의해 액정분자의 배열 상태를 변화시켜 이것에 따른 선광성과 복굴절성의 변화를 편광판과 위상차판에 의해 가시화하는 소자이다. 그 중 편광판은 적층된 필름형상으로, 필름 중앙에 있는 편광자를 보호하기 위해 트리아세틸 셀룰로오스막을 적층하여 사용한다.¹⁵ 또한, 트리아세틸 셀룰로오스막도 편광판의 안티글레어 기능을 향상시키기 위해 미지의 박막을 코팅하여 사용하는 것으로 알려져 있



(a)



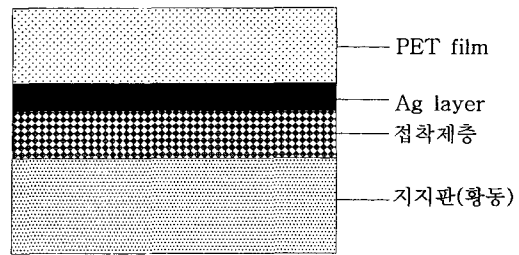
(b)

그림 6. (a) 초박막절편법으로 절삭한 LCD 편광판용 트리아세틸 셀룰로오스막 코팅층의 저배율 TEM 이미지. (b) 그림 6(a)의 코팅층 부분만을 확대한 TEM 이미지.

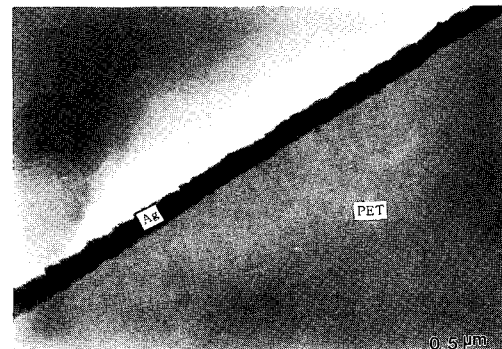
다. 그러나, 이들 코팅층은 유기박막이므로 그 층의 두께 및 구조를 분석하는데 어려움이 있다. 그림 6(a)는 에폭시계 수지로 포매하여 초박막절편법으로 동시에 같이 절삭한 트리아세틸 셀룰로오스막의 코팅층 단면을 저배율로 관찰한 TEM 이미지이다. 이로부터 트리아세틸 셀룰로오스막과 코팅층의 두께를 명확히 확인할 수 있다. 그림 6(b)는 그림 6(a)의 코팅층만을 고배율로 관찰한 TEM 이미지로, 유기 코팅층내에 구형 SiO_2 미립자들이 부분적으로 충전되어 있다는 것을 확인할 수 있다.

3.6 LCD Backlight용 램프 반사판(reflector)

액티브 매트릭스 구동방식의 TFT(thin film transistor) LCD는 TFT라 불리는 스위치 소자를 각 화소에 만들어 줌으로써, 종래의 LCD에 비해 화질, 콘트라스트, 시야각을 비약적으로 향상시킨 칼라 디스플레이이다.¹⁵ TFT-LCD 모듈은 크게 3개의 단위



(a)



(b)

그림 7. (a) LCD backlight용 반사판 구조 개략도. (b) 초박막절편법으로 절삭한 LCD backlight용 반사판(PET 위 Ag 반사판)의 TEM 단면 이미지.

로 구성되는데, 그 중에 backlight 단위는 발광램프로부터 LCD 패널에 조사하기 위한 균일한 평면광을 만들어 내는 기능을 맡는다. 특히, backlight 단위의 구성 성분 중 반사판은 램프에 의해 발생한 빛을 LCD 패널에 수직하게 입사하도록 유도하여 광의 이용 효율을 증가시키는 중요한 역할을 한다. 그림 7(a)는 LCD backlight용 램프 반사판 구조 개략도를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 LCD backlight용 반사판은 PET 필름 위에 Ag 박막을 스퍼터링법으로 증착한 후, PET 필름이 표면이 되도록 접착제로 그림 7(a)와 같이 지지판(황동판) 위에 부착시킨 것이다. 그림 7(b)는 에폭시계 수지로 포매하여 초박막절편법으로 동시에 같이 절삭한 PET 위 Ag 반사판 단면을 TEM으로 관찰한 이미지이다. 그림에서와 같이 Ag 층의 두께는 수백 나노미터이고, Ag층과 PET층 계면은 비교적 평평한 형상을 이루고 있음을 보인다. 그러나, 이들 램프 반사판은 장시간 구동함에 따라 점차 열화되어 광의 반사율을 저하시키며 휘도가 감소하게 되는데, 이는 결과적으로 LCD 모듈의 수명을 단축시킨다.¹⁶ 그림 8은 장시간 구동하여 검붉게 변색된 반사판 부

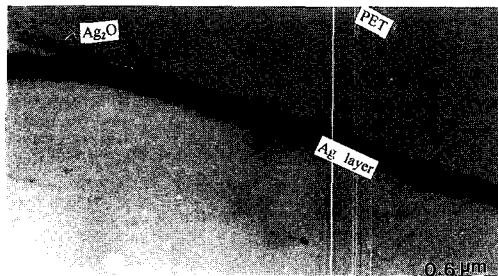


그림 8. 검붉게 변색된 LCD backlight용 반사판의 TEM 단면 이미지.

위만을 단면 절삭하여 관찰한 TEM 이미지이다. 그림 8을 그림 7(b)와 비교하면 PET층과 Ag층 사이에 수십 나노미터의 구형 미립자들로 이루어진 새로운 층이 생성되었음을 알 수 있다. 또한, 이들 미립자들을 확인하기 위하여 전자회절패턴을 해석하고 EELS(electron energy loss spectroscopy) 성분 분석을 한 결과, 이들이 산화은(Ag_2O)임을 알았다. 일반적으로 산화은은 흑갈색인데, 산화은의 농도에 따라 눈에 보이는 색상이 달라진다. 램프 반사판의 경우에도 Ag/PET 계면에서 산화은이 적게 형성되어 있을 때는 핑크색을 띄나, 농도가 높을 때에는 검붉은 색을 보였다. 위의 분석 결과로부터 backlight용 램프 반사판의 변색 원인을 규명할 수 있다.

4. 결 론

최근의 전자디바이스용 박막재료는 같은 재료로 조합된 박막뿐만 아니라 다수의 물질들이 조합된 하이브리드 다층박막이 주목받는 추세에 있다. 그 중에서도 폴리머 기판 위의 하이브리드 다층박막은 디스플레이 디바이스, 광디스크, 광디바이스 등의 광학 전자 재료 주체로서 국산화의 움직임이 매우 활발해지고 있다. 그러나 국내 해당 산업체에서는 이들 재료들을 거의 수입에 의존하여 왔기 때문에 자체 제조기술을 충분히 보유하지 못한 실정이다. 또한, 디바이스를 만드는 공정 중에 제품의 불량률이 발생하여도 공정에 사용한 이들 재료들에 대한 정보가 많지 않았기 때문에 불량원인을 빨리 찾아내기 어려웠다. 앞의 응용 예에서 나타낸 바와 같이 폴리머 기판 위의 하이브리드 다층박막은 매우 얇은 박막 구조를 가지고 있을 뿐만 아니라, 때로는 기판과 다층 박막 사이에 독특한 하드 코팅층이 존재하므로 이들 재료들에 대한 전체 구조를 분석하는데 분석 장비별로

한계가 있다. 특히, TEM에서는 이들 하이브리드 다층박막 시료의 단면을 오염과 손상이 적고 관찰영역이 넓은 시편으로 어떻게 제작하느냐가 중요 문제였다. 필자는 이런 문제를 해결하기 위하여 초박막절편법을 응용하여 보았고, 그 결과들로부터 폴리머 기판 위 하이브리드 다층박막의 구조분석에 초박막절편법을 이용한 TEM 분석이 매우 유용함을 확인할 수 있었다. 다만, 초박막절편법이 기계적인 방법으로 시편준비를 하기 때문에 시편내 균열 등 변형이 필연적이므로 이를 효과적으로 줄이는 전처리 기술에 대한 연구개발도 병행되어야 한다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. G. S. Park, *Bulletin of the Korean Inst. of Met. & Mat.*, **9**, 589 (1996).
2. H. Sitte, *GIT Labor. Medizim*, **9** (1981).
3. D. B. Williams and C. B. Carter, "Transmission Electron Microscopy", p. 155, Plenum Press, New York and London, 1996.
4. K. C. Thompson-Russell and J. W. Edington, "Electron Microscope Specimen Preparation Techniques in Materials Science", p. 1, Philips, 1997.
5. D. Shindo, G. S. Park, Y. Waseda, and T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **168**, 478 (1994).
6. G. S. Park, D. Shindo, Y. Waseda, and T. Sugimoto, *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 198 (1996).
7. G. S. Park, S. C. Park, C. H. Park, and C. B. Lim, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **36**, 1132 (1999).
8. G. S. Park, S. H. Ahn, and M. W. Park, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **11**, 473 (2000).
9. J. H. Choy, S. J. Kwon, and G. S. Park, *Science*, **280**, 1589 (1998).
10. G. S. Park, H. C. Hong, J. M. Yang, and D. Shindo, *J. Electron Microsc.*, **48**, 183 (1999).
11. H. C. Hong, B. I. Cho, S. T. Jung, Y. J. Ahn, B. L. Gill, G. S. Park, and D. Shindo, *The 9th Symposium on Phase Change Recording*, 59 (1997).
12. H. C. Hong, B. I. Cho, G. S. Park, and B. L. Gill, *The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)*, **3109**, 38 (1997).
13. R. L. Cormia and J. B. Fenn Jr., *Society of Vacuum Coaters 41st Tech. Conf.*, 1 (1998).
14. G. S. Park, *Surface and Coatings Technology*, **115**, 52 (1999).
15. 김용배 외 10인, "액정디스플레이의 최첨단", p. 165, 한국디스플레이연구조합, 1997.
16. S. Kawamoto and S. Fukuda, *Monthly Japan Display*, June, 77 (1998).