

고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 Al 기판위에 증착된 PTFE 박막의 초-발수에 관한 특성 연구

배강¹, 김화민^{1,a}

¹ 대구가톨릭대학교 전자공학과

Characteristic Investigation on Super-Hydrophobicity of PTFE Thin Films Deposited on Al Substrates Using RF-Magnetron Sputtering Method

Kang Bae¹ and Hwa-Min Kim^{1,a}

¹ Department of Electronic Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

(Received August 20, 2010; Revised November 9, 2010; Accepted November 22, 2010)

Abstract: Super-hydrophobic properties have been achieved on the rf-sputtered polytetrafluoroethylene(PTFE) films deposited on etched aluminum surfaces. The microstructural evolution created after etching has been investigated by FESEM. The water contact angle over 160° can be achieved on the rf-sputtered ultra-tihn PTFE film less than 10 nm coated on aluminum surface etched with 7 wt.%, 12.5 wt.%, and 15 wt.% HCl concentration for 12 min. XPS analysis have revealed the presence of a large quantity of -CF₃ and -CF₂ groups in the rf-sputtered PTFE films that effectively can reduce the surface energy of etched aluminum. The presence of patterned morphology along with the low surface energy at the rf-sputtered PTFE coating makes the aluminum surface with high super-hydrophobic property.

Keywords: PTFE, Rf-magnetron sputtering, Super-hydrophobicity, HCl, Contact angle

1. 서 론

표면의 젖음성(wet-ability)은 매우 중요한 성질이 며, 이는 표면의 화학적 성분과 기하학적 미세구조 (geomewtrical microstructure)에 의존한다. 최근에는 150° 이상의 접촉각을 갖는 초-발수성(super-hydrophobic) 표면에 대해 많은 관심과 흥미가 유발 되고 있다. 초발수의 표면에서는 물방울이 쉽게 구르 기 때문에, 방수, 방담, 방상, 착설 방지, 건축자재, 화 장품, 섬유처리, 전자용 부재, 조수에 의한 부식 방지

등의 기능성이 있어 산업 공정은 물론 일상생활에서 도 응용 가능하다.

일반적으로 발수특성은 물방울 접촉각이 90° 이상의 경우 발수성(hydrophobicity), 110°와 150° 사이에서는 고-발수성(high-hydrophobicity), 그리고 150도 이상일 때 초-발수성(super-hydrophobicity)으로 구분된다.

초-발수 특성을 가지는 표면을 제작하기 위해서는 나노 사이즈의 표면 거칠기와 낮은 표면에너지가 가 젤야 하며, 현재 많은 방법들이 연구되고 있다. [1-6]. 그 중에서도 Erbil 등은 폴리프로필렌(polypropylene)을 사 용하여, 적절한 솔벤트와 온도를 선택하여 표면 거칠 기를 조절함으로써 초-발수 코팅을 형성하는 간단하

a. Corresponding Author; hmkim@cu.ac.kr

고 저비용의 방법을 보고하였다 [1].

최근에는 초발수성을 나타내는 미세구조를 표면에 생성하기 위하여 리소그래피 방식이 사용되기도 한다 [2]. 이 외에도 기공과 같은 거친 표면을 생성하기 위한 졸-겔 공정 [3], Al 표면의 양극 산화 [6], 그리고 플라즈마 중합(polymerization)과 같은 많은 방법들도 보고되고 있으며, 금속의 표면을 거칠게 하기 위하여 화학적 식각 방식도 종종 사용되는 방법 중의 하나이다. 그리고 Sarkar 또는 Callies등도 화학적 식각이 어떤 미세구조 패턴을 갖도록 표면 위상(surface morphology)을 변화시킨다고 보고한 바 있다 [7-11].

또한, 스퍼터링법 및 전자-선 증착법과 같은 물리적 증착법 또는 화학기상 증착법에 의해 제작된 폴리테트라플루오르에틸렌(polytetrafluoroethylene, PTFE) 박막이 발수 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. PTFE는 탄소와 불소로 구성되어, 기계적 강도와 열적 또는 화학적 안정성이 클 뿐만 아니라, 낮은 유전 상수를 갖는 우수한 절연성을 갖고 있기 때문에 방오, 발수, 내구성 및 내부식성 코팅, 전기 절연막 등과 같은 다양한 분야에서 활발하게 연구되고 있다.

본 연구에서는 Al을 묽은 염산용액으로 식각하여 표면에 미세구조를 생성시키고, 그 위에 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 낮은 표면에너지를 갖는 PTFE 박막을 증착하여 이들의 발수특성을 Al 기판의 식각 시간 또는 코팅된 PTFE 박막들의 두께들의 함수로서 조사하여, 초 발수 표면을 제조하는데 필요한 표면의 미세 구조 패턴을 생성하는데 요구되는 최적의 식각 시간과 PTFE 박막의 두께에 따른 접촉각 변화를 연구 하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용되는 스퍼터링 타겟은 PTFE Powder(F7 type, Solvay)를 2시간의 불탈과정과 300°C 의 공기 중에서 2시간 동안 소성과 11 N/m²의 압력으로 지름 2인치 두께 5 mm의 원판 형태의 펠렛(pellet)으로 압착 과정을 통하여 고형화 시켰다.

기판으로는 25 mm x 25 mm x 2 mm(두께)의 크기를 갖는 알루미늄 합금(AA6061)을 7.5 wt.%, 12.5 wt.% 그리고 15 wt.%의 다양한 농도의 염산 용액을 사용하여 1~15분의 범위에서 식각 과정을 거친 기판

을 사용하였으며, 잔류 먼지 또는 입자 제거를 위해 전기오븐을 사용하여 80°C 온도에서 8시간 이상 건조 시켰으며, 이 건조된 기판들은 스퍼터링 챔버 내의 기판홀더에 부착한 후, 2×10^{-3} Torr 의 순수한 Ar 가스 분위기에서 증착하였다.

이 때 기판과 타겟간의 거리는 60 mm를 유지하였으며, 인가 전력은 50 W 박막의 두께는 증착시간을 조절하여 5 nm에서 2,000 nm 의 범위 내에 분포되도록 하였다.

증착된 박막과 식각된 기판의 표면 변화 이미지를 관찰하기 위해 Jeol사의 전계방출형 주사현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)에 의해 분석되었으며, 표면의 발수 특성과 화학적 성분은 Kruss사의 접촉각 측정장치(Contact angle Analyzer)와 ULVAC-PHI사의 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 사용하여 각각 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 농도가 각각 다른 염산용액에서 Al 기판을 식각하는 동안 Al 기판의 두께 변화를 식각 시간의 함수로 나타낸 것이다. 식각하기 전 Al 기판의 두께는 1.998mm 였다 모든 용액에서 식각 시간의 초기에는 Al 기판의 두께가 거의 변하지 않는다. 그러나 1단계 이후에는 식각 시간이 증가할수록 Al 기판 두께가 현저하게 변하는데, 이 과정을 그림에서는 2 단계로 표시하였다. 2 단계 과정은 HCl의 농도가 증가할수록 두께가 더욱 급격하게 변하는 것을 볼 수 있으며, 2단계 진입시간은 HCl의 농도에 의존한다. 즉, 7.5 wt.%인 경우, 2 단계 진입 시간은 10분, 12.5 wt.%에서는 7분 그리고 15 wt.%에서는 5분으로 나타났다. HCl의 농도에 관계없이 1 단계 과정에서는 기판의 두께가 거의 변하지 않는데, 이 과정에서는 HCl이 Al₂O₃와 반응하여, 염화 알루미늄(Al₂Cl₃)과 물(H₂O)을 생성한다. 이 때 반응에너지를 계산해 보면, +183.1 kJ/mole 인 반면, 2단계과정에서는 HCl과 Al이 반응하여 Al₂Cl₃ 와 H₂를 생성시키게 되며, 반응에너지 -688 kJ/mole 이다 [3-5].

이와 같이 HCl이 Al₂O₃ 와 반응할 때의 에너지가 positive일 때는 Al₂O₃ 층의 제거가 HCl의 농도에 따

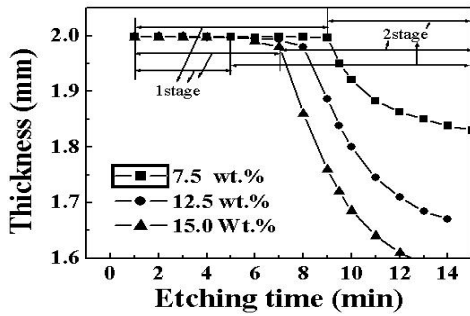


Fig. 1. Thickness changes of Al substrates as a function of HCl acid concentration.

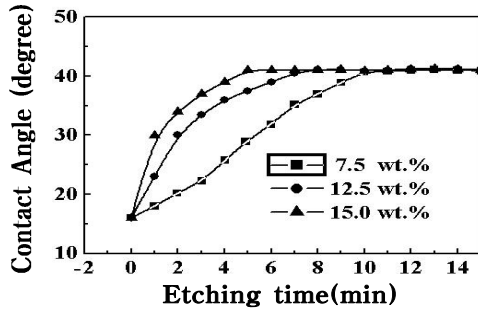


Fig. 2. Changes of water contact angles of Al substrates as a function of the etching time at various HCl concentration.

라 각각 9분, 6분, 4분 까지 서서히 진행되는 반면 Al₂O₃ 층이 제거된 후에는 HCl과 Al의 반응에너지가 negative가 되어, HCl은 Al과 활발하게 반응함으로써, 기판의 두께가 현저하게 감소하기 시작하며, 거의 지수적으로 감소하는 경향을 보인다.

그림 2는 농도가 다른 HCl 용액에서 식각된 Al 기판의 물방울 접촉각의 변화를 식각 시간의 함수로 나타낸 것이다. 식각 되지 않은 Al 기판의 접촉각은 116°로 측정되었다. 반면 각 기판을 HCl용액으로 식각할 경우, 식각시간이 증가함에 따라 접촉각이 현저하게 증가하는데, 이 증가하는 단계는 그림 1에서와 같이 식각 시간에 따른 Al 기판의 두께가 감소하는 경향과 거의 일치 한다.

즉, Al₂O₃ 층이 서서히 제거되면서 Al 기판의 표면에는 거친 미세 구조가 형성됨으로서 기판 표면은 발수 특성을 나타내는 경향성을 보인다. 1단계가 끝나고 2단계 과정이 진행되는 동안 접촉각은 약 141°로

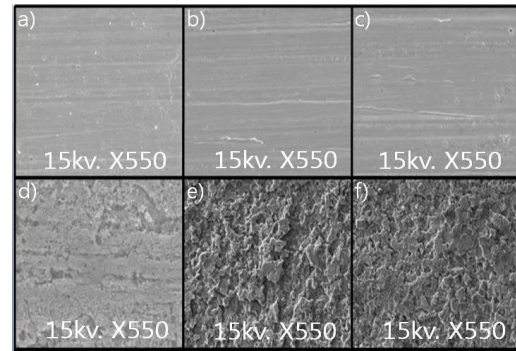


Fig. 3. The SEM images of the Al substrates etched for (a) 0 min (b) 1 min, (c) 5 min, (d) 7 min (e) 10 min (f)12 min at HCl solution of 7.5wt.%.

일정하다는 것을 확인할수 있다. 이는 HCl과 Al이 반응하는 단계에서는 식각시간 또는 HCl의 농도와 관계없이 접촉각은 거의 일정하며, 본 실험에서 계산한 평균 접촉각은 141.1°로 나타났다.

기판의 식각에 따른 접촉각의 변화는 Al 기판에 형성되는 표면 미세 구조 (surface microstructure)와 밀접한 관계가 있으며, 이는 그림 3에 나타난 식각된 Al의 표면 변화를 SEM 이미지에서 확인할 수 있다.

그림 3은 7.5 wt.%의 HCl 용액에서 식각된 Al 기판의 표면에 대한 SEM 표면을 나타낸 것이다. 1단계 식각과정(a~d)에서는 식각시간이 증가할수록 표면 미세구조의 밀도가 증가하면서 2단계 식각 과정 (e와 f)에서는 많은 구멍(pits)들이 Al 기판 표면에 형성된 것을 볼 수 있다. 10분과 12분동안 식각된 Al 기판의 표면 미세구조는 거의 비슷한 형태를 갖고 있다. 즉 2단계 과정에서 식각된 Al 기판의 기하학적 표면 미세 구조(geometrical microstructure)는 식각시간 또는 HCl의 농도에 관계 없이 그림 3 (e) 또는 (f)와 거의 구별할 수 없는 형상을 나타내기 때문에 이들의 물방울에 대한 접촉각은 거의 141°로 일정하게 나타나는 것으로 판단된다. 한편 본 실험에서는 HCl 용액에 식각된 Al 기판의 표면 에너지를 낮추기 위하여 PTFE를 증착함으로써 Al 기판의 초발수성 (super-hydrophobic) 표면을 제작하였으며, 그 결과를 그림 4에서 나타내었다.

그림 4는 다양한 두께를 가지는 PTFE 박막의 두께에 따른 접촉각 변화 이미지를 나타낸 것이다.

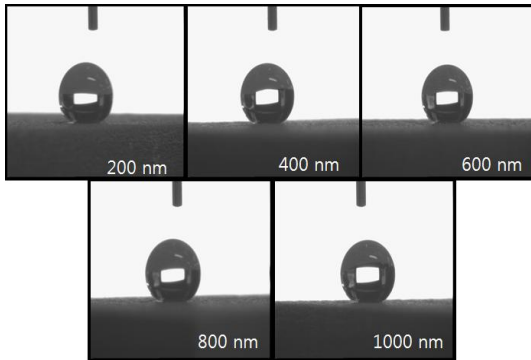


Fig. 4. Change of contact angles as a function of the PTFE film thickness on the aluminum substrates.

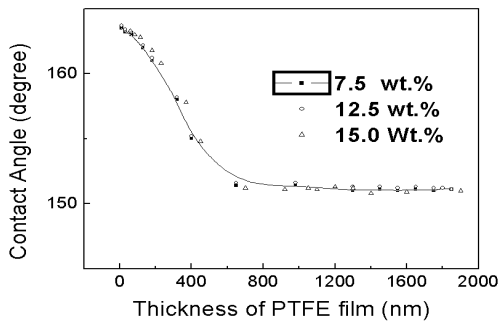


Fig. 5. Change of contact angles as a function of the PTFE film thickness deposited on the aluminum substrates etched for 12 min at HCl acid with various concentration.

PTFE 박막의 두께가 두꺼워 질수록 박막의 접촉각은 점점 낮아지는 경향을 보이고 있다.

그림 5는 농도가 각각 다른 HCl 용액에서 Al 기판을 12분간 식각한 후, 기판 표면에 PTFE를 각각 다른 두께로 증착하여 물방울에 대한 접촉각의 변화를 PTFE 박막의 두께의 함수로 나타낸 것이다. 여기서 주목할 점은 Al 기판이 서로 다른 농도의 용액에서 모두 12분 동안 식각되었기 때문에 모든 용액에서 Al 기판은 제 2단계 식각과정이 진행되었음을 의미하며, 이들의 표면에는 그림 3의 SEM 사진(e와 f)에서 관측한 바와 같이 거의 유사한 미세 구조가 형성되어 있다는 점이다. PTFE의 박막 두께가 30 nm 이하일 때 접촉각이 160° 이상의 매우 우수한 초 발수 표면이 형성되는 것을 확인하였으며, PTFE 박막의 두께

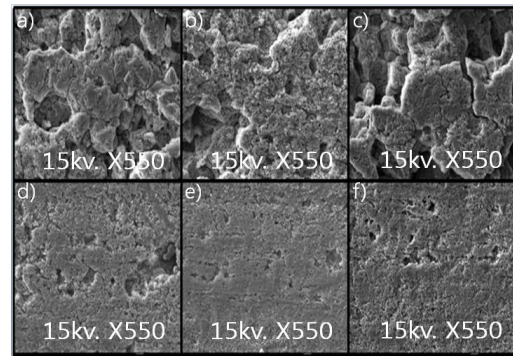


Fig. 6. Typical SEM images for PTFE films with various thickness (a) 10 nm, (b) 20 nm, (c) 30 nm, (d) 650 nm, (e) 1300nm, and (f) 1,950 nm coated on the aluminum substrates etched for 12 min with HCl acid of 7.5 wt.%.

가 증가할수록 접촉각은 감소하며, 600 nm 이상에서는 접촉각이 151.1°의 일정한 값을 갖는 것이 확인되었다. 식각된 Al 기판 표면에 형성된 표면 미세 구조는 PTFE 박막의 두께가 너무 두꺼우면 표면 미세 구조를 유지하기 어렵기 때문에 식각후 형성된 표면 미세 구조를 유지하기 위해서는 가능한 PTFE박막의 두께를 얇게 코팅해야 할 것이다. 이 결과는 그림 5에 나타난 SEM사진에서 확인될 수 있다.

그림 4의 실험결과에 따르면 10 nm 이하 일 때, 163°의 최대 접촉각을 얻을 수 있었다. 반면, 10 nm 이상의 두께에서는 박막의 두께가 증가함에 따라 표면 미세구조에 영향을 주게 되어, 접촉각이 조금씩 감소하였으며, 600 nm 이상에서는 접촉각이 151°로 거의 변하지 않는데, 이 값은 2,000 nm의 두께에서도 계속 유지되는 것을 그림 4에서 볼 수 있다. 이 결과는 Al 기판이 HCl 용액의 2단계 과정까지 식각된 후 PTFE 박막이 2,000 nm 두께까지 증착되어도 초 발수 표면(150° 이상)이 형성될 수 있음을 보여 주는 것이다.

그림 6는 7.5 wt.%의 HCl 용액으로 12분 동안 식각된 Al 기판에 다양한 두께로 코팅된 PTFE 박막의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. PTFE 박막의 두께가 30 nm 이하(a, b, c)에서는 아주 뚜렷한 표면 미세 구조가 관측되는 반면, 600 nm 이상(d, e, f)에서는 표면 미세구조의 패턴이 다른 것을 볼 수 있다. 특히, 많은 부분들의 구멍(pit)들이 PTFE에 의해 채워진

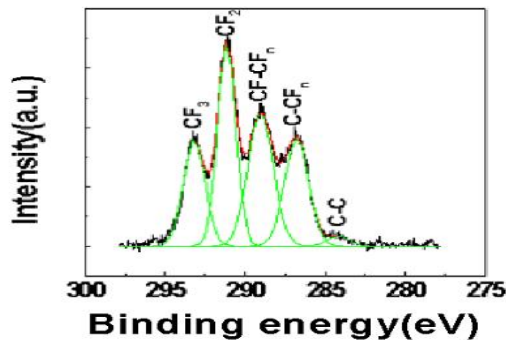


Fig. 7. X-ray photo electron spectroscopy (XPS) spectrum of $C1s$ of PTFE films deposited on aluminum surface.

것으로 보이지만, 그래도 거친 표면이 유지되고 있기 때문에 접촉각은 150° 이상의 초 발수 특성이 유지되는 것으로 사료된다.

그림 7는 7 wt.%의 HCl 용액으로 12분 동안 식각된 Al 표면에 10 nm의 두께를 갖는 PTFE 박막에 대한 $C1s$ 피크의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. $C1s$ 피크는 다음의 5개 성분 CF_3 , CF_2 , $CF-CF_n$, $C-CF$, 그리고 $C-C$ 에 대응되는 것으로 분석되었다. 이들의 결합에너지는 각각 293.25 eV, 291.20 eV, 289.15 eV, 287.68 eV, 298.83 eV, 그리고 284.48 eV로 각각 나타났다.

지금까지 보고되고 있는 스퍼터링, 즉 Ar 플라즈마에 의해 증착된 PTFE 박막에서는 CF_3 또는 CF_2 성분들은 잘 나타나지 않는 것으로 보고되고 있다. 특히, CF_3 성분의 그 어떠한 피크도 나타나지 않는 것으로 보고되고 있으며, 이는 다른 실험에서도 이미 확인된 바 있다 [12-16].

RF-sputtering 방법으로 증착된 PTFE 박막에서는 주로 $C-C$ 피크가 현저하게 나타났으며, CF_3 와 CF_2 피크들은 전혀 관측되지 않았다. 그러나 그림 6는 CF_3 와 CF_2 가 분명히 2eV의 결합에너지에 의해 구별되고, $C-C$ 피크가 거의 나타나지 않는 반면, CF_3 와 CF_2 가 현저하게 나타난 것을 볼 수 있다. 일반적으로 CF_3 radical에 의해 결합되어 있는 표면은 CF_2 radical에 결합되어 있는 표면보다 에너지를 더 낮출 수 있다 [15]. 따라서 rf-sputtered PTFE 박막에 있는 과잉(excess)의 CF_3 는 CF_2 와 함께 식각된

Al 기판의 표면에너지를 낮추고 그 결과, 160° 이상의 물방울 접촉각을 갖는 고도의 초 발수 표면을 형성하는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 다양한 농도의 HCl 용액에 식각된 Al 표면에 고주파 마그네트론 스퍼터링 법을 사용하여 5 nm~2000 nm의 두께를 갖는 PTFE 박막들을 증착하였으며, 이들의 소수 특성 (hydrophobicity)이 식각된 Al의 표면에 형성된 기하학적 미세구조 (geometrical microstructure)와 그 위에 코팅된 PTFE 박막의 두께에 의존하는 것이 확인되었다. HCl에 대한 Al의 식각과정에서 Al 표면에 존재하는 산화 Al 층이 완전히 제거된 후 (2단계 식각과정에서) 형성되는 Al의 표면 미세구조는 최대 141° 의 물방울 접촉각을 갖는 소수성을 갖는 것이 확인되었다.

이는 HCl의 농도와는 무관하며, 농도에 관계없이 산화된 Al 층이 HCl 용액에 의해 완전히 제거된 후에는 PTFE 박막을 코팅함으로써 150° 이상의 접촉각을 갖는 초 발수 표면을 달성할 수 있었다. 특히 식각 후 Al 기판에 형성된 표면 미세구조의 형상을 유지할 수 있도록 가능한 한 PTFE 박막의 두께를 최소화 할수록 접촉각은 증가하는 것이 확인되었다. 본 실험에서는 10 nm 이하의 PTFE 박막에서 160° 이상의 접촉각을 갖는 고도의 초-발수 표면을 달성하였다.

감사의 글

본 연구는 기업부설연구소 설치 지원사업 연구비 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- [1] H. Y. Erbil, A. L. Demirel, Y. Avci, and O. Mert, *Science*, **299**, 1377 (2003).
- [2] J. Bico, and C. Marzolin, D. Quéré., *Europhys. Lett.* **47**, 220 (1999).
- [3] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. T. sujii,

- American Chemical Society*. **12**, 2125 (1996).
- [4] K. Tadanaga, J. Morinaga, and T. J. Minami, *J. Sol-Gel Sci Technol.* **19**, 211, (2000).
- [5] S. Shibuichi, T. Yamamoto, T. Onda, and K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* **100**, 19512, (1996).
- [6] S. Coulson, I. Woodward, J. Badyal, S. A. Brewer, and C. Willis, *J. Phys. Chem.* **104**, 8836, (2000).
- [7] S. Siau, A. Vervaeet, A. V. Calster, I. Swennen, and E. Schacht, *Appl. Surf. Sci.* **237**, 457, (2004).
- [8] J. M. Montero-Moreno, M. Sarret, and C. Müller. *Surf. Coat. Tech.* **201**, 6352, (2007).
- [9] V. Kapaklis, A. Georgiopoulos, P. Pouloupoulos, and C. Politis, *Physica E*. **38**, 44, (2007).
- [10] D. Aurongzeb, *J. Phys. Matter.* **17**, 2655, (2005).
- [11] W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, G. de, *Nano Lett.* **5**, 2298, (2005).
- [12] Y. Zhang, G. H. Yang, E. T. Kang, K. G. Neoh, W. Huang, A. C. H. Huan, and S. Y. Wu. *Langmuir* **18**, 6373, (2002).
- [13] M. E. Ryan, J. L. C. Fonseca, S. Tasker, and J. P. S. Badyal, *J. Phys. Chem.* **99**, 7060, (1995).
- [14] V. Stelmashuk, H. Biederman, D. Slavínská, J. Zemek, and M. Trchová. *Vacuum* **77**, 131, (2005).
- [15] D. S. Bodas, A. B. Mandale, and S. A. Gangal. *Appl. Surf. Sci.* **245**, 202, (2005).
- [16] Y. Pihosh, H. Biederman, D. Slavinska, J. Kousal, A. Choukourov, M. Trchova, A. Mackova, and A. Boldryeva, *Vacuum*. **81**, 38, (2006).