질소와 진공 분위기에서 에이징 영향에 따른 불화유기박막의 나노트라이볼러지 특성 평가

(Nanotribological Characterization of Annealed Fluorocarbon Thin Film in N2 and Vacuum)

김태곤, 김남균, 박진구, 신형재*
한양대학교 금속재료공학과, * 삼성전자 종합기술연구원

Abstract

The tribological properties and van der Waals attractive forces and the thermal stability of films are very important characteristics of highly hydrophobic fluorocarbon (FC) films for the long-term reliability of nano system. The effect of thermal annealing on films and van der Waals attractive forces and friction coefficient of films have been investigate d in this study. It was coated Al wafer which was treated O2 and Ar that ocatfluorocyclobutane (C_4F_8) and Ar were supplied to the CVD chamber in the ratio of 2:3 for deposition of FC Films. Static contact angle and dynamic contact angle were used to charac terize FC films. Thickness of films was measured by variable angle spectroscopy ellipsometer (VASE). Nanotribological data was got by atomic force microscopy (AFM) to measure roughness, lateral force microscopy (LFM) to measure friction force, and force vs. distance (FD) curve to evaluate adhesion force. FC films were cured in N_2 and vacuum. The film showed the slight changes in its properties after 3 hr annealing. FTIR ATR studies showed the decrease of C-F peak intensity in the spectra as the annealing time increased. A significant decrease of film thickness has been observed. The friction force of Al surface was at least thirty times higher than ones with FC films. The adhesive force of bare Al was greater than 100 nN. After deposit FC films adhesive force was decreased to 40 nN. The adhesive force of films was decreased down to 10 nN after 24 hr annealing. During 24 hr annealing in N_2 and vacuum at 100℃ film properties were not changed so much.

1. Introduction

마이크로, 나노 구조물에서 발생하는 점착현상 방지를 위한 박막과 microfluidic을 이용한 lab on a chip(LOC)에서 선택적인 surface modification을 위한 박막과 silicon mold로부터 plastic chip을 분리하기 위한 박막으로 높은 소수성 특성을 가지는 fluorocarbon (FC)이 사용되어진다 [1, 2, 3]. 이러한 박막은 self assembled monolayer (SAM) [4]와 chemical vapor deposition (CVD) [5]을 방법을 이용하여 형성된다. 일반적으로 SAM 방식은 간단하고 평평한 표면을 개질시키기 적당하나 마이크로, 나노 구조물에 사용할 경우 구조물을 파괴하므로 적당하지 못하다. 그러나 CVD는 복잡한 구조물에도 충분히 표면을 개질시킬 수 있다. 또한 박막의 두께를 쉽게 조절할 수 있는 장점을 가지고 있다.

나노 시스템의 안정적인 구동을 위해서는 얇은 유기 박막의 재연성이 매우 중요하다. 박막의 트라이볼러지 특성과 van der Waals 인력과 열적 안정성은 매우 중요한 성질이다. 이번 연구에서는 열적 안정성이 van der Waals 인력에 끼치는 영향을 이해하는데 목적이 있다.

2. Experimental

알루미늄을 sputter 시킨 (300 nm) 웨이퍼를 13×15 mm 사각형으로 준비하였다. 자체 제작한 plasma enhanced CVD (PECVD)로 200 W의 RF power를 3 min 동안 O_2 플라즈마를 이용하여 건식세정 시킨 후 200 W, 3 min 동안 Ar 플라즈마를 이용하여 시편에 활성화 에너지를 가해 성장될 유기박막의 adhesion 특성을 보다 좋게 가지도록 하였다. 그림 1은 PECVD의 개략적인 구조를 나타냈다. 유기 박막은 C_4F_8에 Ar을 2:3의 비율로 혼합하여 chamber에 공급하였다. 성장된 박막을 N_2와 vacuum 중에서 온도에 따라 어닐링을 해주었다. 이 때 변형된 박막의 두께를 측정하기 위해 variable angle spectroscopy ellipsometer (VASE)를 이용하였으며 박막의 소수성 정도와 표면에너지를 살펴보기 위해 static contact angle analyser (SCA)와 박막의 heterogeneity를 살펴보기 위하여 dynamic contact angle analyser (DCA)를 사용하였다. 박막의 화학적 특성을 살펴보기 위하여 FTIR-ART를 이용하였다. 또한 박막의 나노트라이볼러지의 특성을 평가하기 위하여 50%의 습도를 유지할 수 있도록 조성된 cleanroom에 설치된 scanning probe microscopy (SPM)을 이용하였다. 표면거침성을 살펴보기 위하여 atomic force microscopy (AFM)을 이용하였으며 friction force를 측정하기 위하여 lateral force microscopy (LFM)과 van der Waals adhesion force를 측정하기 위하여 force vs. distance (FD) mode를 이용하였다.

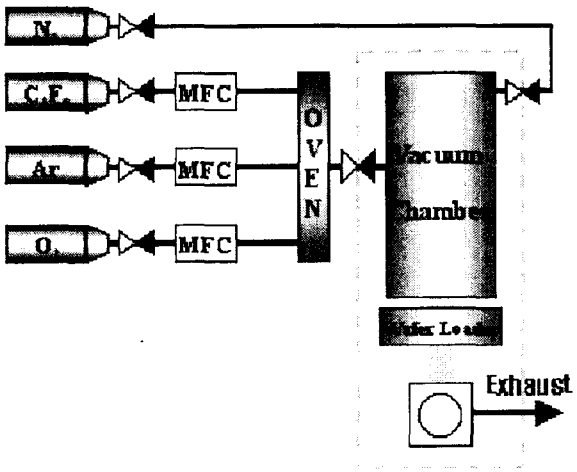
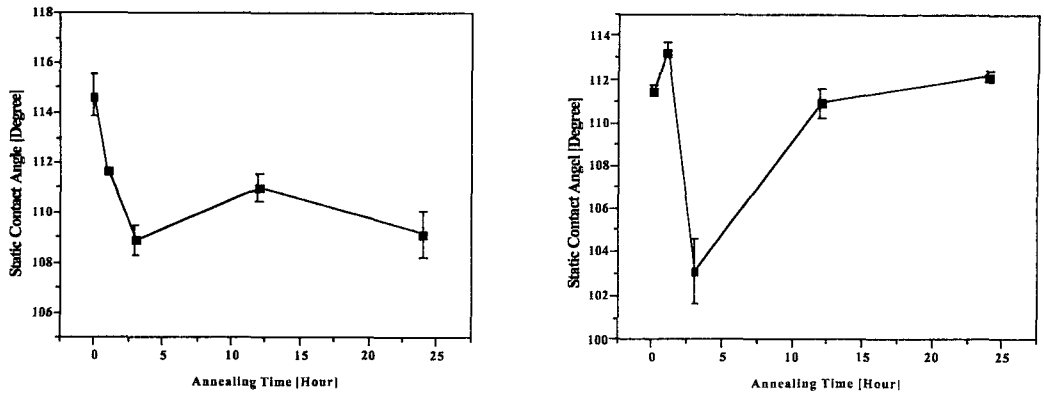


그림 1. PECVD의 개략적인 도식

3. Results and Discussion

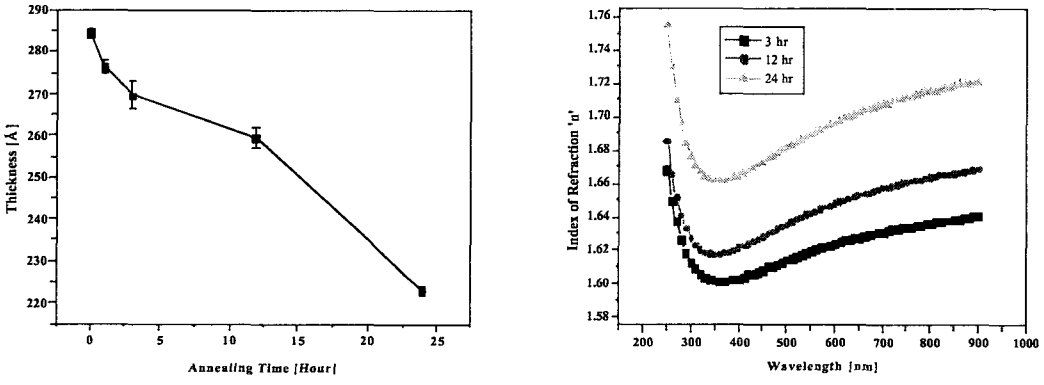
C_4F_8과 Ar이 혼합된 플라즈마를 이용해 성장된 유기박막의 특성은 기판의 온도와 RF power를 증가시키면 정접촉각과 hysteresis에 적은 변화만을 관측할 수 있었다. 질소와 진공 분위기 100 ℃에서 시간에 따라 어닐링을 수행한 결과 시간이 지남에 따라 정접촉각의 변화는 3 시간 이후에 급격하게 감소하는 결과를 보여주었다. 그러나 24시간이 지나 진공에서는 초기의 상태로 되돌아감을 보여줬다 (그림 2). 또한 시간이 지남에 따라 박막의 두께가 감소하고 굴절률은 증가함을 알 수 있었다 (그림 3). 이는 fluorine concentration이 어닐링 시간이 지남에 따라 감소함을 의미하며 이는 FTIR-ATR로 측정하여 확인할 수 있었다 (그림 4).



(a) (b)

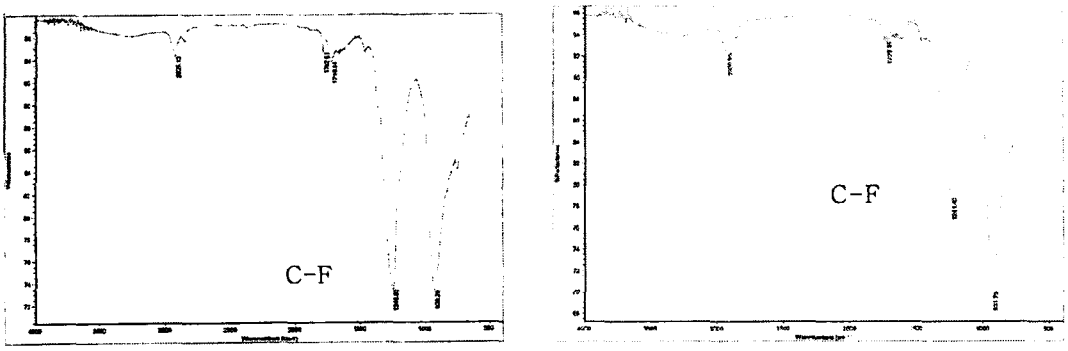
그림 2. 기판 온도 변화에 따른 유기박막의 정접촉각의 변화 (a) 질소 분위기 (b) 진공 분위기.

AFM을 이용하여 박막의 거칠기를 측정하여 보면 어닐링 시간이 지남에 따라 거의 변화가 없었다. 또한 LFM을 이용하여 박막의 friction force를 측정하여 보면 bare Al의 경우 617 mV의 특성을 가지며 FC 박막을 성장 시킨 후 측정하면 약 20 mV의 값을 가진다. 따라서 박막을 성장시키기 전후의 값을 비교하면 약 30배의 friction force 값의 차이가 난다. 또한 annealing 시간에 friction force는 거의 변화가 없었다 (그림 5). AFM의 FD mode을 이용하여 박막의 adhesion force를 측정하여 보면 성장된 직후에 40 nN의 값을 가지던 유기 박막이 시간이 경과함에 따라 증가하다 3시간 이후에 급격히 감소함을 보여주었다. 이 결과는 표면에너지와 비슷한 경향을 보였으며 이를 통해 표면에너지와 adhesion force와 관련이 있음을 알 수 있었다 (그림 6).



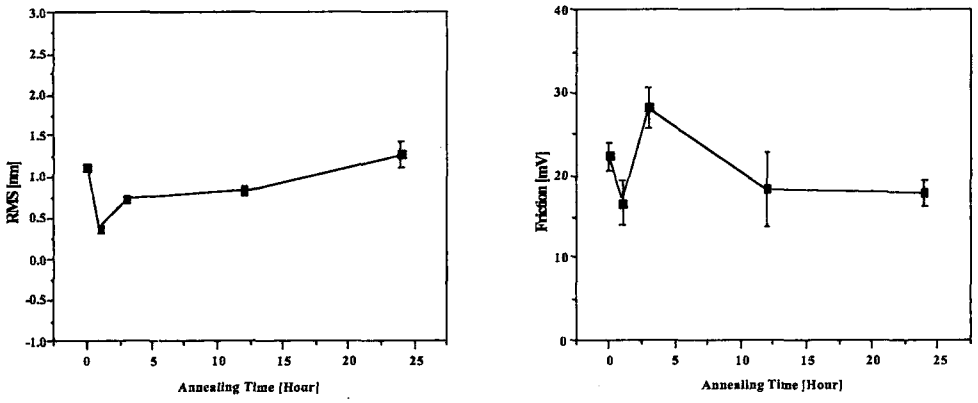
(a) (b)

그림 3. 어닐링 시간 변화에 따른 (a) 두께 변화와 (b) 굴절률 변화



(a) (b)

그림 4. FTIR-ART spetra data, (a) 어닐링 전, (b) 진공분위기에서 어닐링, 3시간 후



(a) (b)

그림 5. 어닐링 시간에 따른 박막의 (a) roughness 변화와 (b) friction force 변화

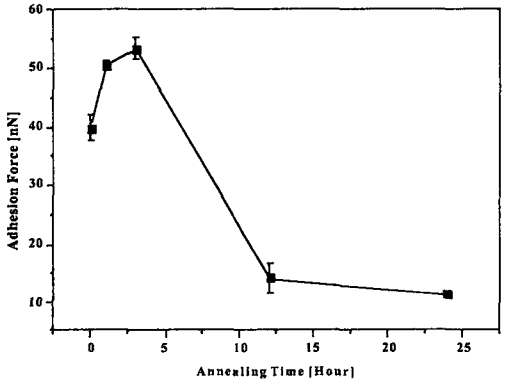


그림 6. 어닐링 시간에 따른 박막의 adhesion 변화

4. Conclusion

마이크로, 나노시스템에서 큰 문제점인 구조물간의 점착성을 해결하기 위하여 친수성인 물질의 표면을 소수성으로 개질 시키는 공정이 필요하다. 이러한 소수성 표면을 가지는 박막 중 플라즈마를 이용해 성장시킨 FC 박막은 높은 정접촉각과 좋은 덮힘성을 보여주고 있다. 또한 adhesion force의 결과를 보면 박막 성장 전후에 혁신적으로 표면이 소수성으로 개질 되었음을 보여주고 있다. 그리고 박막을 분위기에 따라 어닐링 해주면 나노트라이볼러지적으로 박막의 특성을 좋게 해주고 있다. 따라서 나노시스템에서 요구하는 점착성의 문제를 FC 박막을 이용하여 충분히 해결할 수 있다.

References

[1] C.-M. Chan, T.-M. Ko and H. Hiraoka, Surface Science Reports, 24, 1 (1996)

[2] H. Andersson, W. Wijngaart, P. Griss, Sensors and Actuators, B75, 136, (2001)

[3] Y. Li, D. Chen and C. Yang, Optics & Laser Technology , Vol. 33, 2001, p. 623

[4] R. Maboudian, W. R. Ashurst, C. Carraro, Sensors and Actuators, 82, 219, (2000)

[5] Y. Matsumoto, M. Ishida, Sensors and Actuators, 83, 179, (2000)