

접촉각 측정과 AFM/LFM을 이용한 불화 유기박막의 특성 평가

김준성 · 차남구 · 이강국 · 박진구 · 신형재*

한양대학교 금속재료 공학과, *삼성전자 중앙 연구소

Characterization of Fluorocarbon Thin Films by Contact Angle Measurements and AFM/LFM

Joon-Sung Kim, Nam-Goo Cha, Kang-Kuk Lee, Jin-Goo Park, and Hyung-Jae Shin*

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

*Samsung Electronics, Central Research Lab.

(2000년 2월 22일 접수, 2000년 3월 7일 게재승인)

초 록: PFDA (Perfluorodecanoic acid)를 기상증착법을 이용하여 불화 유기 박막을 실리콘 산화막 위에 증착시켰다. 정/동접촉각 측정과 VASE (Variable-angle Spectroscopic Ellipsometry) 측정 및 AFM/LFM (Atomic Force Microscopy/Lateral Force Microscopy) 측정을 통하여 불화 유기 박막의 특성을 평가하였다. 정접촉각을 이용하여 각 시편의 표면에너지 (S_E) 값을 Lewis acid/base 모델을 바탕으로 계산하고 이를 바탕으로 초순수와의 Work of adhesion (W_A) 값을 계산하였다. 증착된 불화 유기 박막은 Teflon과 비교해 유사한 표면에너지와 W_A 값을 보였다. 그러나 동접촉각 측정 결과 박막들에서 큰 Hysteresis (ΔH)을 측정하였다. AFM/LFM을 통하여 증착시킨 시편의 topography와 표면의 상대적인 마찰력을 측정하였다. 증착후 표면의 거칠기는 산화막의 경우 약간 감소했으나 마찰력은 모든 시편에서 큰 값으로 감소하였다. 또한, 구형의 섬형태로 PFDA가 표면에 존재함을 확인할 수 있었고 이러한 불균질한 표면의 덮힘성 때문에 동접촉각 측정결과 큰 ΔH 를 나타내는 원인으로 사료된다

Abstract: Teflon-like fluorocarbon thin film was deposited on various substrates by vapor deposition using PFDA (perfluorodecanoic acid). The fluorocarbon films were characterized by static/dynamic contact angle analysis, VASE (Variable-angle Spectroscopic Ellipsometry) and AFM/LFM (Atomic/Lateral Force Microscopy). Based on Lewis Acid/Base theory, the surface energy (S_E) of the films was calculated by the static contact angle measurement. The work of adhesion (W_A) between de-ionized water and substrates was calculated by using the static contact data. The fluorocarbon films showed very similar values of the surface energy and work of adhesion to Teflon. All films showed larger hysteresis than that of Teflon. The roughness and relative friction force of films were measured by AFM and LFM. Even though the small reduction of surface roughness was found on film on SiO_2 surface, the large reduction of relative friction force was observed on all films. Especially the relative friction force on TEOS was decreased a quarter after film deposition. LFM images showed the formation of "island-like" spheres on films that might be the reason for the large contact angle hysteresis.

1. 서 론

최근의 마이크로 머시닝 (micro-machining)의 발전에도 불구하고 마이크로 구조물의 점착현상(stiction)은 여전히 중요한 문제로 남아있다. 점착현상이란 마이크

로 구조물의 표면에서 의도하지 않은 점착 (adhesion)이 발생하여 구동하는 힘으로는 떨어지지 않아 영구적으로 붙어있는 현상을 말한다.¹⁾ 이러한 점착현상은 직접적으로 생산 수율을 떨어뜨리고 제품의 신뢰성에 심각한 문제를 일으키게 된다. 따라서 이러한 점착현상을

방지하기 위하여 표면의 특성을 이해하고 특성을 평가하는 것이 중요하다.

점착현상을 주도하는 힘은 크게 표면에 작용하는 모세관힘 (capillary force), van der Waals 힘, 정전기력 (electrostatic force)으로 알려져 있다. 특히 공정중이 구조물이 바닥에 붙어 떨어지지 않는 점착은 주로 액체의 모세관힘에 의해 주도되어 일어난다. 이러한 현상을 방지하기 위하여 승화 건조법 (sublimation release), 초임계 건조법 (supercritical drying), 불산 기상 건조법 (HF vapor release) 등의 방법을 이용하여 점착을 피하기도 한다.²⁾ 그러나 이러한 방법들은 미세 구조물의 구동중 습도나 충격에 의한 복원할 수 없는 점착이 발생하는 것을 근본적으로 막을 수 없다.

최근에 점착현상을 방지하기 위하여 미세 구조물 표면을 화학물질을 이용하여 표면개질 (surface modification) 시키는 방법들이 발표되었는데 화학적인 표면개질의 방법은 낮은 표면에너지를 갖는 소수성의 표면을 효과적으로 만들어 점착현상을 방지할 수 있다.

점착 방지막을 제조 하기 위한 방법으로는, 기상증착 (vapor phase deposition), Langmuir-Blodgett film, plasma deposited monolayer등이 있다. 이중 기상증착을 통해 증착된 불화 유기박막은 제작된 구조물의 변형이나 파괴 없이 복잡한 형상의 구조물에 직접 적용하여 표면을 소수성으로 개질 시킬 수 있는 장점이 있다.³⁾

본 연구에서는 기상증착을 이용하여 불화 유기박막을 제조하고 정/동 접촉각 측정, VASE (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer), AFM/LFM(Atomic/Lateral Force Microscopy) 을 이용하여 그 특성을 평가 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

본 연구에서 불화 유기박막을 성장시키기 위한 기관으로 실리콘, 열산화 공정을 통해 성장된 4000 Å의 산화막 웨이퍼와 Al위에 화학 기상 증착법에 의해 증착된 2000 Å의 TEOS (tetraethylorthosilicate) 산화막 웨이퍼를 사용하였다. 모든 시편은 30 sccm Ar, 200 mTorr, 200W에서 5분 동안 13.56 MHz의 RF plasma를 이용하여 건식세정을 수행하였다.

불화 유기박막은 Lancaster Synthesis Inc로 부터 구입한 PFDA (Perfluorodecanoic acid; $CF_3(CF_2)_8COOH$)를 사용하여 증착시켰다. Fig. 1은 최적화된 공정조건을 유지하기 위하여 온도구간을 독립적으로 조절할 수 있도록 자체 제작된 장비의 개략도를 나타내고 있다.

증착된 불화 유기박막의 접촉각을 측정하고 표면

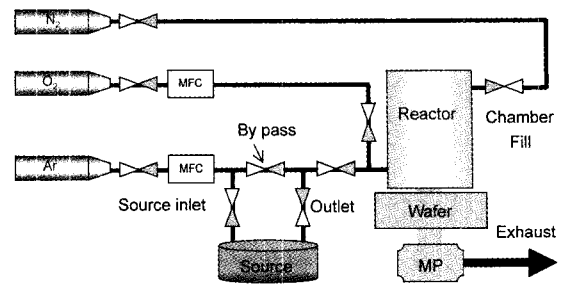


Fig. 1. Schematic diagram of VP deposition equipment used in the experiment.

에너지를 계산하기 위해서 측정용액으로 Millipore Milli-Q 시스템에서 생산된 18.2 MΩ·cm의 초순수 (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. 정접촉각 측정을 위하여 Kruss G10 Drop Shape Analysis장비를 사용하였다.

정접촉각 측정을 통하여 표면에너지 계산과 W_A 를 계산하였다. 표면에너지 계산은 불화유기 박막의 평가에 적합한 Lewis Acid/Base 모델을 바탕으로 계산되었다. 또한 Captive drop 방법에 의한 동접촉각 측정을 통해 전진각과 후진각을 측정하고 그 두 값의 차인 ΔH (hysteresis)를 구하였다.⁴⁾

또한 성장된 불화유기박막의 두께를 관찰하기 위하여 J.A. Wollam 사의 VASE (Variable-angle Spectroscopic Ellipsometer)가 사용되었다. Brewster각도에 가장 잘 일치하는 70°에서 Lorentz모델을 사용하여 두께를 분석하였다.⁵⁾

증착된 불화유기박막의 표면상태를 측정하기 위하여 AFM/LFM (Atomic/Lateral Force Microscopy, Autoprobe CP, Park Scientific Instruments)이 사용되었다. 측정에 사용된 cantilever는 Au coating된 spring constant가 0.05 nN/m인 Si_3N_4 sharpened microlever를 사용하였다. $1 \mu m \times 1 \mu m$ 의 면적에 대해 AFM 측정은 1.9 nN의 힘을 가하였고, LFM 측정에서는 2.5 nN의 힘을 가하여 contact mode로 관측하였다.

3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 유기 박막의 공정은 온도에 대한 강한 의존성이 있다. 따라서 본 연구에서는 PFDA를 사용하여 박막을 성장시키기 위한 최적의 공정 조건을 확립하는 작업이 선행되었다. 전체 시스템을 크게 source, line, chamber로 나누어 한 부분씩 온도를 조절하여 증착을

시킨 후 가장 높은 접촉각과 가장 낮은 편차를 보이는 구간을 최적 조건으로 확립하였다. Source의 최적화 온도로 200°C, line의 최적화 온도로 150°C 그리고 chamber의 최적화 온도는 120°C로 나타났다. 가장 좋은 결과를 보인 온도 구간에서 chamber 초기 압력은 9×10^{-3} Torr일때 가장 높은 정접촉각을 나타냈다.

위와 같은 최적화 조건에서 55 mg의 PFDA를 사용하여 20분간 증착하였다. 증착 후 PFDA 박막의 안정화를 위하여 다시 20분간 120°C, 580 Torr에서 어닐링 과정을 수행 하였다.

진식세정된 시편은 기판에 상관없이 0°에 가까운 매우 낮은 접촉각을 갖는 매우 높은 친수성의 표면으로 변화하였다. PFDA를 이용하여 증착된 불화 유기박막의 정접촉각 측정 결과가 Table 1에 나타나 있다. 초순수의 경우 모든 시편에서 90°를 넘는 소수성 표면을 나타내었고, 특히 TEOS 기판위에 증착된 박막은 Bulk Teflon과 매우 근사한 107°의 정접촉각을 측정할 수 있었다.

전반적으로 실리콘과 산화막위에 증착된 박막의 경우, 극성 용매에 대한 정접촉각은 Teflon보다 낮은 접촉각을, 비극성 용매에 대해서는 Teflon보다 높은 정접촉각을 관찰할 수 있었다. 이는 PFDA에 의해 증착된 표면이 비극성인 Teflon 표면과는 다르게, 극성에 대한 영향이 있는 표면임을 나타내 주고 있다고 사료된다.⁶⁾

Table 1. Static contact angles of liquids on sample surfaces after PFDA deposition

| Substrate | Contact Angle (°) | | |
|------------------|-------------------|-------|-------|
| | W (p) | F (p) | D (n) |
| Si | 93 | 81 | 80 |
| SiO ₂ | 98 | 73 | 91 |
| TEOS | 107 | 83 | 97 |
| Teflon | 108 | 86 | 80 |

W: water, F: formamide, D: diiodomethane, p: polar liquid, n: nonpolar liquid

Table 2. Calculated surface free energies (S_E) based on Lewis acid/base theory and work of adhesion (W_A) with DI-water

| Substrate | S_E (dyne/cm) | W_A (dyne/cm) |
|------------------|-----------------|-----------------|
| Si | 20 | 69 |
| SiO ₂ | 15 | 62 |
| TEOS | 10 | 51 |
| Teflon | 18 | 50 |

정접촉각의 결과를 이용하여 Lewis Acid/Base 모델을 근거로 하여 표면 에너지(S_E)와 W_A 를 계산한 결과가 Table 2에 나타내었다. 모든 시편의 경우에서 표면 에너지는 Teflon의 경우와 비슷하거나 훨씬 낮은 값을 나타내었다. Teflon과 거의 동일한 정접촉각을 나타내었던 TEOS위에 증착된 불화유기박막의 경우 Teflon보다 훨씬 낮은 10 dynes/cm를 나타내었다.

계산된 표면 에너지 값을 이용하여 초순수와 표면과의 W_A 값이 계산되었다. 실리콘과 산화막 위에 증착된 PFDA 박막의 경우는 W_A 값이 Teflon보다 크고, TEOS 위에 증착된 PFDA 박막의 경우는 Teflon과 거의 같은 값인 50 dynes/cm를 나타내었다. W_A 은 다른 두 면이 분리되는데 소용되는 에너지량을 의미한다. 따라서 표면에 부착된 물이 있을 경우 실리콘과 산화막 표면보다 TEOS 표면이 더 쉽게 물을 분리시킬 수 있고, TEOS 표면의 값이 Teflon의 표면의 성질과 유사함을 보여 주고 있다.⁷⁾

Fig. 2에서는 초순수를 사용한 전진각과 후진각의 차이인 hysteresis(ΔH)를 보여주고 있다. 실리콘과 산화막 그리고 TEOS의 경우 모두 Teflon에 비해 큰 hysteresis를 가지고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 접촉각 hysteresis는 표면에 증착된 박막의 균질성(homogeneity), 표면 분극도, 그리고 분자 재배열 및 표면 거칠기에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 기상증착을 통해 PFDA를 증착시킨 경우 접촉각 hysteresis가 Teflon에 비해 큰 이유는 증착된 박막이 Teflon에 비해 비균질하다고 여기어 지고, 이를 규명하기 위해 AFM/LFM 분석을 수행하였다.

Table 3에서는 VASE를 이용하여 측정된 불화 유기박막의 두께를 나타내고 있다. 실리콘과 산화막의 경우와 비교해 TEOS위의 불화 유기 박막의 경우 184 Å으로 가장 두꺼운 막이 증착 되었음을 볼 수 있다. 이는 precursor로 사용한 PFDA와 TEOS 산화막 표면 위의

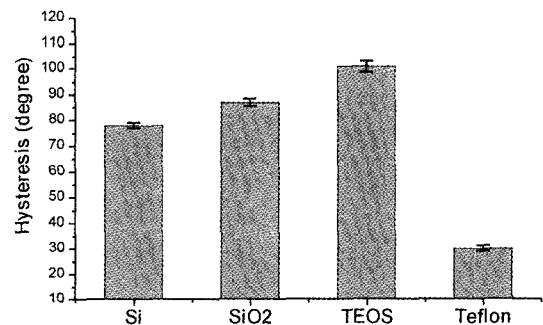


Fig. 2. Contact angle hysteresis of water on PFDA deposited films.

Table 3. The thickness of PFDA films on substrates

| Substrate | Thickness of deposited PFDA |
|------------------|-----------------------------|
| Si | 46 Å |
| SiO ₂ | 24 Å |
| TEOS | 183 Å |

ethyl기와 같은 functional group과 반응하여 보다 두꺼운 박막이 형성되었다고 생각할 수 있다.

표면의 기계적인 성질을 알아보기 위하여 AFM/LFM 분석이 수행되었다. AFM은 cantilever와 시편 표면과 접촉시 생기는 상호작용에 의하여 표면의 topography를 관찰하였고 LFM을 이용 증착된 유기 박막의 마찰력을 측정하였다. Cantilever와 시편 표면과의 상호작용으로 인해 cantilever의 변형이 생기게 되고, 이 변형이 레이저 다이오드로부터 나온 레이저가 cantilever의 상부에서 반사되어 PSPD(Position-Sensitive Photo-diode)로 조사되어 측정하게 된다. 레이저의 방향에 따라 변형정도를 전기적 신호를 바꾸어 이미지를 얻을 수 있는데, AFM의 경우 표면의 topology에서 밝은 부분은 높은 부분, 어두운 부분은 낮은 부분을 나타내고 LFM의 경우 밝은 부분은 마찰력이 큰 부분, 어두운 부분은 마찰력이 적은 부분을 나타낸다.⁸⁻¹⁰⁾

실리콘과 산화막 그리고 TEOS의 AFM/LFM을 이용한 topography를 Fig. 3, 4, 5에서 보여주고 있다. 이중 (a)는 증착되기 전의 모습이고 (b)는 증착후 분석한 이미지이다.

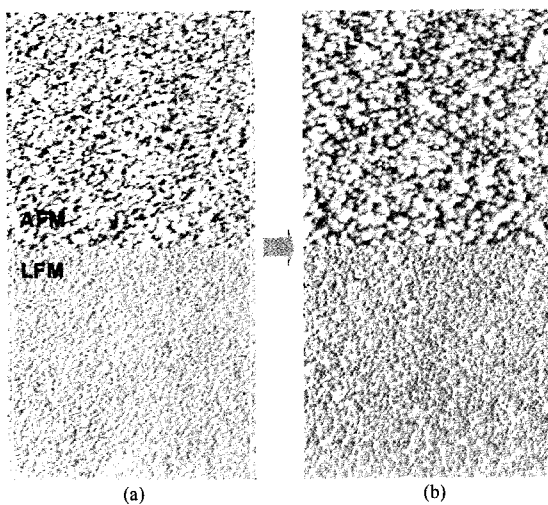


Fig. 3. The AFM/LFM images of Si surface; (a) before and (b) after PFDA deposition on Si wafer (11 μm²).

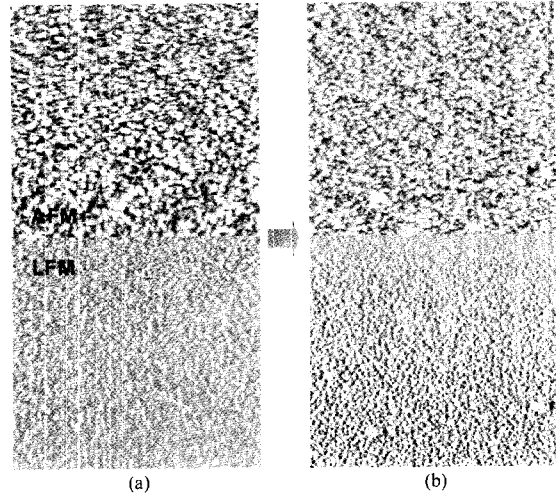


Fig. 4. The AFM/LFM images of SiO₂ surface. (a) before and (b) after PFDA deposition on wafer (11 μm²).

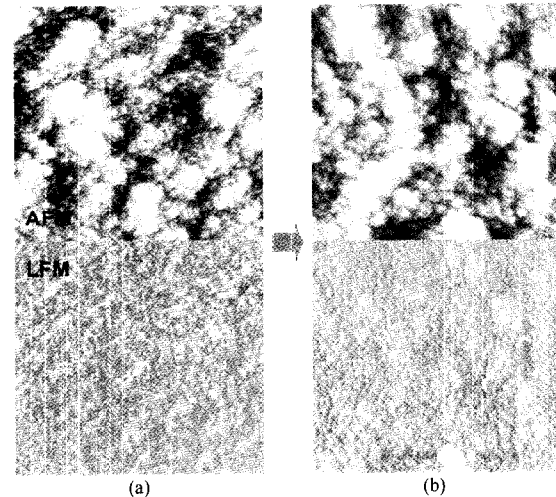


Fig. 5. The AFM/LFM images of TEOS surface; (a) before and (b) after PFDA deposition on wafer (11 μm²).

AFM 측정결과 모든 시편의 경우 증착전후에 표면거칠기가 크게 변하지 않았다. 오히려 산화막의 경우에는 증착후 거칠기가 작게 측정되었다. Table 4는 AFM 분석에서 증착전후의 표면 거칠기값을 보여주고 있다.

LFM 분석을 통하여 표면의 상대적인 마찰력을 측정하였다. LFM 측정을 통하여 상대적인 마찰력이 voltage 값으로 Table 4에 나타나 있다. 모든 경우의 시편에서 PFDA의 증착 전보다 증착 후에 상대적인 마찰력이 초기값의 1/2~1/4 정도로 감소한 것을 볼 수 있다. 특히 TEOS의 경우 증착전 83 mV에 비해, 증착후

Table 4. The results of roughness and relative friction force before and after PFDA deposition

| | AFM - R_{rms} | | LFM - F_{rms} | |
|------------------|-----------------|-------|-----------------|-------|
| | Before | After | Before | After |
| Si | 13 Å | 18 Å | 50 mV | 21 mV |
| SiO ₂ | 39 Å | 14 Å | 89 mV | 37 mV |
| TEOS | 57 Å | 59 Å | 83 mV | 23 mV |

R_{rms} : root mean square roughness, F_{rms} : root mean square friction

에는 23 mV로 초기값보다 약 1/4 정도의 매우 낮은 마찰력을 나타내었다.

LFM분석을 이용한 topography 분석결과로 Si와 SiO₂위에 증착된 PFDA박막은 표면에 구형의 섬(island)형태로 존재함을 확인할 수 있었다. TEOS위에 증착된 박막의 경우엔 약하게 구형의 섬형태가 확인되고 있다. 이는 VASE로 측정된 두께결과로 보면 TEOS 위의 증착이 보다 전체적으로 두껍게 증착되었기 때문으로 생각된다. 동접촉각 측정 결과 Teflon에 비해 큰 hysteresis를 가지는 원인은 증착후 이러한 섬형태의 불균질한 표면의 덮힘성 때문에 생기는 것으로 사료된다.

4. 결론 및 요약

PFDA를 사용하여 박막을 성장시키기 위한 최적의 공정 조건을 확립하는 작업이 선행되었다. 최적화된 온도 조건에서 55 mg의 PFDA를 사용하여 20분간 증착 후 PFDA 박막의 안정화를 위하여 다시 20분간 120°C, 580 Torr에서 어닐링 과정을 수행 하였다.

PFDA를 이용하여 증착한 결과가 초순수의 경우 모든 시편에서 90°를 넘는 소수성 표면을 나타내었고, Lewis Acid/Base 모델을 근거로 하여 표면 에너지(S_E)와 work of adhesion (W_A)을 계산한 결과가 특히 TEOS 기판위에 증착된 박막은 Bulk Teflon과 매우 근사한 표면에너지와 W_A 를 얻을 수 있었다. 실리콘과 산화막위에 증착된 박막의 경우는 Teflon 표면과는 다르게 극성에 대한 영향이 있는 표면임을 나타내 주고 있다고 생각된다.

초순수를 이용하여 측정된 hysteresis(ΔH) 결과 모두 Teflon에 비해 큰 hysteresis를 가지고 있었다. VASE를 이용하여 두께를 측정된 결과 TEOS위의 막이 184 Å으로 가장 두껍게 증착 되었다. 이는 precursor로 사용한 PFDA와 TEOS 산화막 표면상의 ethyl기가 서로 결합하여 보다 두꺼운 박막을 형성한 것으로 사료된다.

AFM 측정결과 모든 시편의 경우 증착전후에 표면거칠기가 크게 변하지 않았다. LFM 분석 결과 모든 경우의 시편에서 PFDA의 증착후에 상대적인 마찰력이 초기값의 1/2~1/4 정도로 감소했다. 특히 TEOS의 경우 증착전 83 mV에 비해, 증착후에는 23 mV로 초기값보다 약 1/4 정도의 매우 낮은 마찰력을 나타내었다.

LFM분석을 이용한 topography 분석결과로 증착후 구형의 섬(island)형태를 확인할 수 있었다. TEOS위에 증착된 박막의 경우엔 약하게 구형의 섬형태가 확인되었다. 이는 VASE로 측정된 두께결과로 보면 TEOS위의 증착이 보다 전체적으로 두껍게 증착되었기, 때문으로 생각된다. 동접촉각 측정 결과 Teflon에 비해 큰 hysteresis를 가지는 원인은 증착후 이러한 섬형태의 불균질한 표면의 덮힘성 때문에 생기는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 과학 기술부와 산업지원부가 주관하는 초소형 정밀기계 선도 기술 개발 사업 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다

참고문헌

1. R. Maboudian and R.T. Howe, "Critical Review: Adhesion in surface micromechanical structures," J. Vac. Sci. 1997. B 15, pp. 1-3
2. Gregory T. Mulhern, David S. Soane, and Roger T. Howe, "Supercritical Carbon Dioxide Drying of Microstructures," The 7th International Conference on Solid-state Sensors and Actuators, pp. 296-298.
3. J.G. Park, M.J. Kwon, S.H. Lee, K.K. Lee, Y.K. Kim, and 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.
4. A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces," 6th ed, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1997), pp. 662-669
5. K. Vedam, "Spectroscopic ellipometry: a historical overview," Thin Solid Films, 313-314, 1998, pp. 1-9
6. R.J. Good, "Contact Angle, Wettability and Adhesion," edited by K. L. Mittal, (VSP BV, Urecht, The Netherlands, 1993), pp. 3-36.
7. Roya Maboudian, "Surface processes in MEMS technology," Surface Science Reports 30, 1998 pp. 207-269

8. C. Flueraru, C. Cobianu, P. Cosmin, and D. Dascalu, "Surface studies of chemically vapor-deposited silicon films using friction force microscopy," *Thin Solid Films*, 303, 1997, pp. 117-121
9. Bharat Bhushan, Ashok V.Kulkarni, and Vilas N. Koinkar, "Microtribological Characterization of Self Assembled and Langmuir-Blodgett Monolayer by Atomic and Friction Force Microscopy," *Langmuir*, 11, 1995, pp. 3189-3198
10. Jihui Wang, Xinchun Lu, Shizhu Wen, Hengde Li, and Liduo Wang, "Structure and microtribological behavior of Teflon and Teflon/Si₃N₄ micro-assembling film, *Thin Solid Films*," 342, 1999, pp. 291-296