

PECVD로 증착된 불화 유기박막의 특성 평가

김준성 · 김태곤 · 박진구 · 신형재*

한양대학교 금속재료공학과, *삼성전자 중앙 연구소

Characterization of Fluorocarbon Thin Films deposited by PECVD

Joon-Sung Kim, Tae-Gon Kim, Jin-Goo Park and Hyung-Jae Shin*

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

*Samsung Electronics, Central Research Lab.

초 록: Plasma Polymerization를 이용하여 Teflon-like 불화 유기 박막을 Si, SiO₂, Al, TEOS 위에 증착하였다. Difluoromethane(CH₂F₂)에 Ar, O₂, 그리고 CH₄를 첨가하여 첨가 가스에 따른 불화 유기 박막의 특성을 평가하였다. 각각의 첨가가스에 대하여 압력, 온도, 그리고 첨가가스의 비율을 변화시켜 박막을 증착하여 정접촉각 통한 표면의 친수성(hydrophilicity)과 소수성(hydrophobicity) 정도를 관찰하였다. Ar을 첨가한 경우 Ar 첨가량과 power의 증가에 따라 정접촉각의 감소를 관찰하였다. 그러나 증착압력이 증가함에 따라 정접촉각이 증가하였다. Ar 첨가시 2 Torr이상의 증착압력에서 분말형태의 초소수성 불화 유기박막을 얻을 수 있었다. O₂를 첨가한 경우, O₂의 첨가량과 증착압력이 증가함에 따라 정접촉각은 감소하였다. 약 100W까지의 power에서는 정접촉각은 일정하였지만 power의 증가에 따라 정접촉각은 감소하여 200W에서는 친수성표면을 얻을 수 있었다. CH₄를 첨가하여 불화유기박막을 증착하였을 경우 CH₄/CH₂F₂의 비율이 5까지 급격한 증가를 나타내었고, 비율이 5이상인 경우에는 일정한 정접촉각을 나타내었다. 화학기상증착에 의해 제조된 박막보다 plasma polymerization으로 제작된 불화유기박막이 히스테리시스(hysteresis)가 낮은 불화유기박막을 형성하였다.

Abstract: Teflon-like fluorocarbon thin film was deposited by using difluoromethane(CH₂F₂) added with Ar, O₂, and CH₄ on Si, SiO₂, TEOS, and Al substrate. The deposited thin film was characterized by static contact angles for measuring hydrophobicity in various additive gas ratio, temperature, and working pressure. In case of addition with Ar, the static contact angles decreased as additive gas ratio and power increased. But the static contact angles increased as working pressure increased. Specially, super-hydrophobic surface was obtained using the powder-like fluorocarbon thin film above 2 Torr. Added with O₂, the static contact angles decreased as the O₂ ratio and working pressure increased. And the static contact angles did not change in 100W, but hydrophilic surface was obtained at 200W. In case of addition of CH₄, static contact angles dramatically increased in CH₄/CH₂F₂ ratio 5. And continuous static contact angles obtained above ratio 5. As compare with previous experiments by thermal evaporation, the fluorocarbon thin film by plasma polymerization was obtained very low hysteresis. This results shows more homogenous surface by plasma polymerization than thermal evaporation process.

1. 서 론

Teflon은 화학적으로 매우 안정하고, 마찰과 부식에 대한 저항도가 크고 열적 안정성이 매우 뛰어나다. 이러한 특성으로 인하여 불화유기박막은 충전절연막(ILD), Bio 소자에서의 보호막(passivation coatings), 부식방지막, 그리고 낮은 에너지를 갖는 표면으로의 개질등 다양한

응용분야가 있다. 소수성박막은 microstructure의 마찰력 감소 또는 점착(stiction)을 방지하는 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾

초소형 정밀기계(MEMS : Micro-Electric Mechanical System)는 전기적 신호에 의해 복잡한 소자의 구동을 가능케 하는 μm 단위의 소자를 말한다. MEMS의 소형화로 인하여 기계적인 요인에 의한 마찰, 마모등의 문제점

들이 대두되어지기 시작하였다. 또한 소형화와 높은 표면에너지를 갖는 재료에 기인한 구조물과 구조물간의 또는 구조물과 기판사이에 모세관력(capillary force), 정전기력(electrostatic force), 그리고 반데르발스력(Van der Waals force)들이 mm 단위의 소자들에서는 고려되지 않았던 접착의 문제를 야기하였다. 실제로 접착현상은 MEMS 소자의 신뢰성을 감소시키고 수율에도 매우 심각한 문제를 발생시킨다.

이러한 MEMS에서 발생하는 접착을 방지하기 위한 연구들이 활발히 진행 중에 있다. MEMS는 기계적 구동체이기 때문에 기계적 특성 및 열적 안정성을 갖는 접착 방지막을 필요로 한다. 현재 Teflon 계열의 접착방지막 연구가 활발히 진행중이다.⁴⁾ Teflon과 유사한 화학적 조성 및 구조를 가지고 있는 불화유기박막은 MEMS에서 요구되는 열적 안정성과 기계적 성질이 우수하다. 또한 표면에너지가 매우 낮아 접착현상을 방지하는 소수성(hydrophobicity)의 특징을 가지고 있다.

불화유기박막을 제조하는 방법에는 L-B film(Langmuir-Brodgett film), SAM(Self-Assembled Monolayer), 화학기상증착(Chemical Vapor Depositoin)등의 방법이 있다. 그러나 MEMS는 μm 단위의 복잡한 구동체이기 때문에 기상 증착을 통하여 구조물 내부까지 균질한 박막의 증착을 가져올 수 있다.

고체 source를 화학기상증착법을 이용하여 증착한 경우 박막의 두께 조절 및 균질성에 많은 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 기체 source인 CH_2F_2 를 사용하여 PECVD방법에 의하여 박막을 증착하였다. 또한 첨가가스에 따른 불화유기박막의 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

PECVD를 이용한 불화유기박막을 성장시키기 위하여 기판으로 Si, SiO_2 (4000 Å), Al (5000 Å), TEOS (tetraethylorthosilicate oxide, 2000 Å) 웨이퍼가 사용되었다.

불화유기박막 증착을 위하여 시편은 30 sccm O_2 , 200W, 2.7×10^{-1} Torr, 100°C 의 조건에서 5 min 동안 O_2 plasma를 이용하여 표면의 유기물을 제거하는 건식세정을 수행하였다. 또한 30 sccm Ar, 200W, 2.5×10^{-1} Torr, 100°C 의 조건에서 5 min 동안 Ar plasma를 사용하여 표면활성화(surface activation) 공정을 수행하였다.

불화유기박막을 증착하기 위하여 source로 CH_2F_2 가스를 사용하였다. 첨가가스로는 Ar, O_2 , 그리고 CH_4 가스를 사용하였다. 첨가가스의 비율, 증착압력, 온도, 그리고 power를 변화시켜 불화유기박막을 증착하였다. 실험

함에 사용된 장비의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

증착된 불화유기박막의 특성을 평가하기 위하여 정점측각을 측정하였다. 정점측각의 측정은 Krüss-G10 Drop Shape Analyzer가 이용되었다. 증착된 불화유기박막의 정점측각을 측정하기 위해서 측정용액으로 Millipore Milli-Q 시스템에서 생산된 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 DI Water (극성, $\gamma=72.8 \text{ dynes/cm}$)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

첨가가스의 영향을 살펴보기에 앞서 CH_2F_2 만을 가지고 불화유기박막의 증착을 수행하였다. 다른 가스를 첨가하지 않고 CH_2F_2 만을 사용하여 증착시킨 경우 1 Torr, 10 sccm CH_2F_2 , 20W의 조건에서 3 분간 증착시 104° 의 최대 정점측각이 얻어졌다. 이를 기준으로 하여 첨가가스에 따른 불화유기박막의 증착을 수행하였다.

3.1 $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ 를 이용한 불화유기박막의 증착

Fig. 2는 $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ 의 비율에 따른 정점측각의 변화를

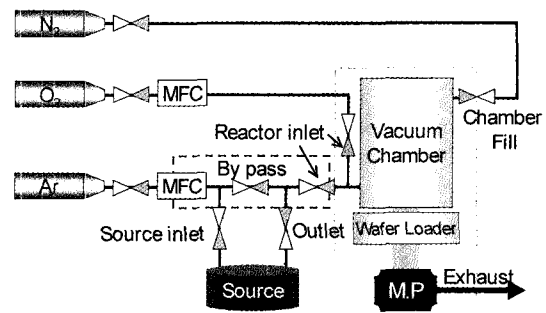


Fig. 1. Schematics of plasma polymerization equipment.

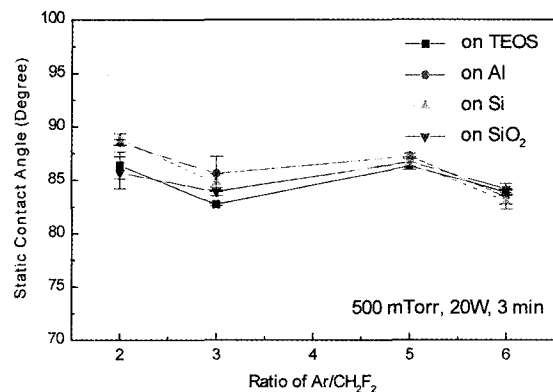


Fig. 2. Static contact angle as a function of $\text{Ar}/\text{CH}_2\text{F}_2$ gas ratio.

나타낸 것이다. Ar의 첨가량이 증가함에 따라 정접촉각은 85°~90°사이의 일정한 값을 나타내었다. Fig. 3은

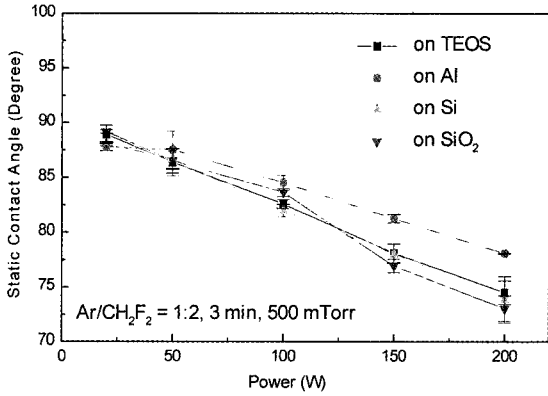


Fig. 3. Static contact angle as a function of power.

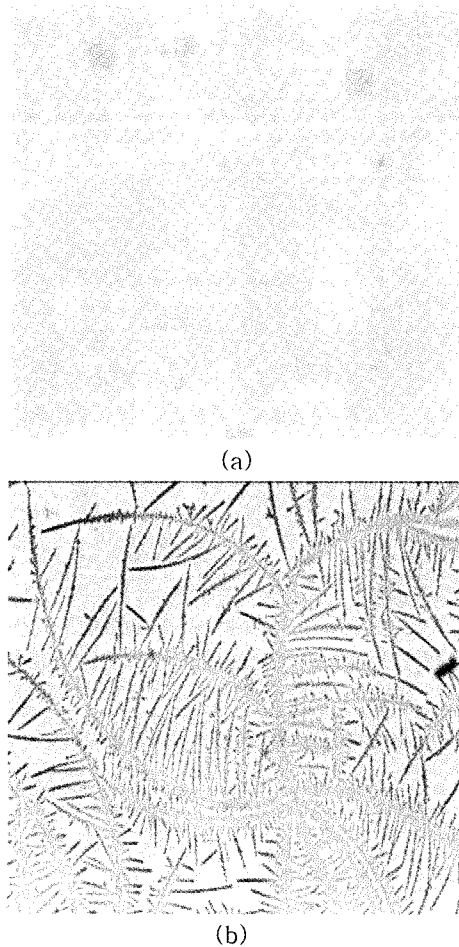


Fig. 4. The image of fluorocarbon thin film in (a) 20W and (b) 200 W.(x 200).

Power에 따른 정접촉각의 변화를 나타내고 있다. Power가 증가함에 따라 정접촉각의 감소를 관찰할 수 있었다. Power의 증가는 plasma로 인한 표면의 공격을 발생시켜 표면에 증착되었던 CF₂, CF₃의 기능군(functional group)이 표면에서 떨어지는 것으로 생각된다. 100W 이상에서는 접착력(adhesion force)이 낮아 표면의 불화유기박막이 쉽게 벗겨지는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 plasma의 전력이 증가함에 따라 표면에 축적되는 열응력(thermal stress)이 증가하여 접착력에 영향을 주는 것으로 생각된다. Fig. 4(a)는 20W에서 증착한 경우 표면의 사진이고, (b)는 200W에서 벗겨진 박막의 표면 사진을 보여주고 있다.

Fig. 5는 증착 압력에 따른 정접촉각의 변화를 나타내고 있다. 증착 압력이 증가함에 따라 정접촉각이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 특히 2 Torr이상의 경우에서 약 150°의 정접촉각을 갖는 초소수성(super-hydrophobicity) 불화유기박막이 관찰되었다. 그러나 시편 표면에서의 이종반응(heterogeneous reaction)보다는 기상에서의 동종반응(homogeneous reaction)에 의해 생성된 분말

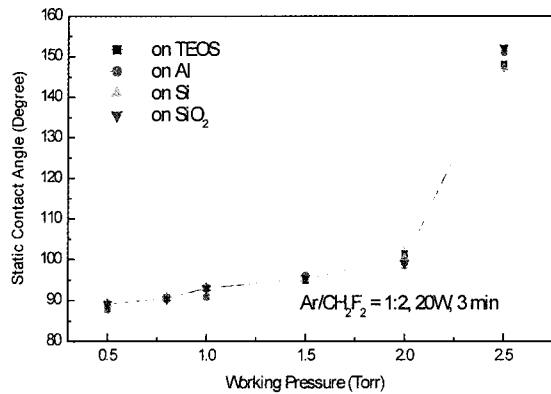


Fig. 5. Static contact angle as a function of working pressure.

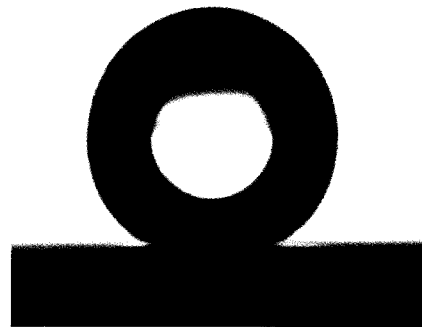


Fig. 6. The image of contact angle at 2 Torr.

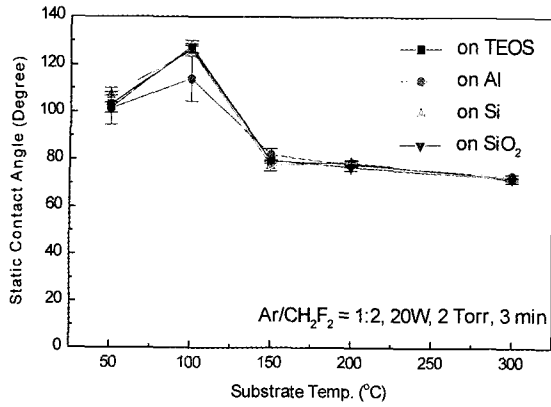


Fig. 7. Static contact angle as a function of substrate temperature.

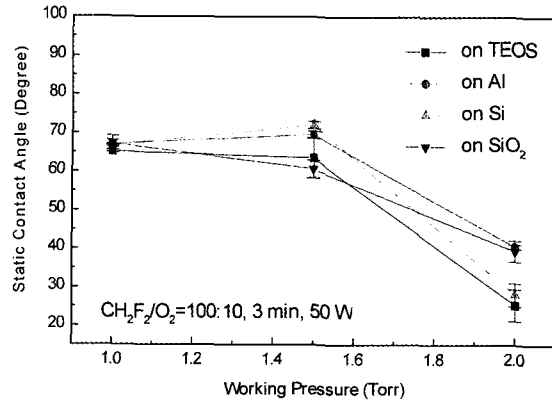


Fig. 9. Static contact angle as a function of working pressure.

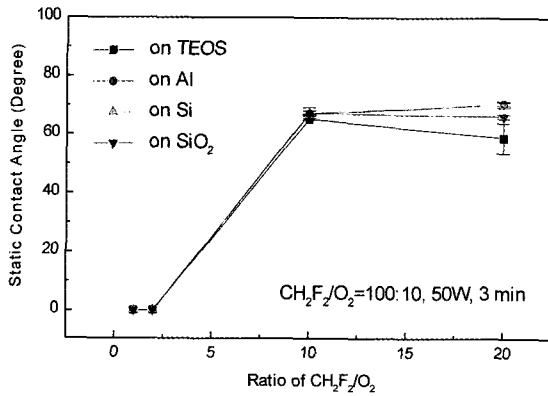


Fig. 8. Static contact angle as a function of CH₂F₂/O₂ gas ratio.

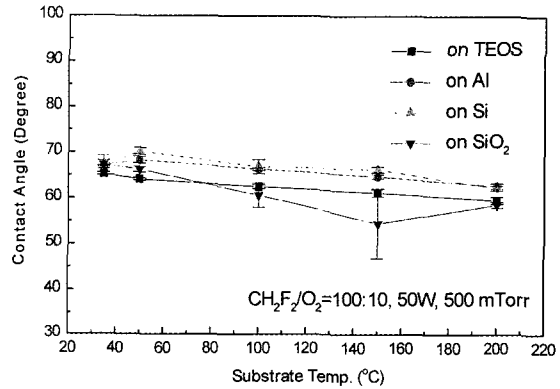


Fig. 10. Static contact angle as a function of substrate temperature.

(powder)이 기판 표면에 증착된 것으로 생각된다. Fig. 6는 이때 얻어진 표면의 불화유기박막의 접촉각 사진을 보여주고 있다.

기판온도에 따른 정접촉각의 변화를 Fig. 7에서 나타내고 있다. 시편의 온도가 증가함에 따라 정접촉각은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 약 100°C에서 110°~130°의 정접촉각을 얻을 수 있었다. 또한 200°C이상에서는 power의 증가에 따른 접착력의 문제와 마찬가지로 박막이 벗겨지는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 power증가의 경우와 마찬가지로 시편에 축적된 열응력 때문인 것으로 사료된다.

3.2. CH₂F₂+O₂를 이용한 불화유기박막의 증착

Fig. 8은 CH₂F₂/O₂의 비율에 따른 정접촉각 변화를 나타내고 있다. CH₂F₂/O₂의 비율이 증가함에 따라 정접촉각은 증가하는 것을 알 수 있었다. CH₂F₂/O₂의 비율이 10이상일 경우에는 정접촉각이 일정하게 유지되는 것으

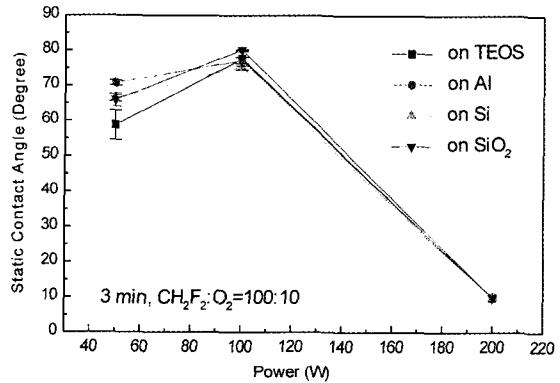


Fig. 11. Static contact angle as a function of power.

로 관찰되었다. 초기 낮은 정접촉각은 O₂와 C와의 결합으로 CF₂, CF₃와 같은 소수성 기능군의 형성을 억제시키는 것으로 사료된다. 그러나 O₂의 비율이 상대적으로 낮아짐에 따라 C의 O₂의 결합후 잔류 C의 양이 증가함으

로 소수성 기능군이 형성되어 정접촉각의 증가를 나타내고 있다고 사료된다.

증착압력에 따른 정접촉각의 변화를 Fig. 9에서 보여주고 있다. Ar의 경우와는 반대로 증착압력이 증가함에 따라 정접촉각이 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 10은 기판온도에 따른 정접촉각의 변화를 나타내고 있다. 기판온도의 증가에 따라 정접촉각이 감소하는 경향을 나타내었다. 기판의 온도가 증가함에 따라 소수성 기능군의 감소로 정접촉각이 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 11은 power에 따른 정접촉각의 변화를 나타내고 있다. 100W을 기점으로 증가하다 감소하는 경향을 나타내고 있다. 200W에서는 모든 시편에서 친수성 표면을 관찰할 수 있었다. Ar 첨가의 경우와 마찬가지로 소수성 기능군인 CF₂, CF₃이 plasma에 의해 손상을 입는 것으로 생각된다.

3.3 CH₂F₂+CH₄를 이용한 불화유기박막의 증착

Fig. 12는 CH₂F₂/CH₄의 비율에 따른 정접촉각의 변화

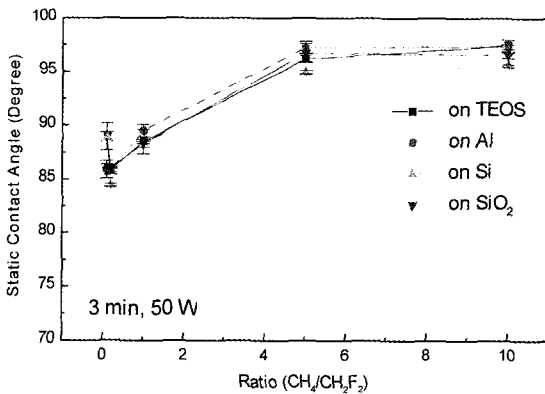


Fig. 12. Static contact angle as a function of CH₄/CH₂F₂ gas ratio.

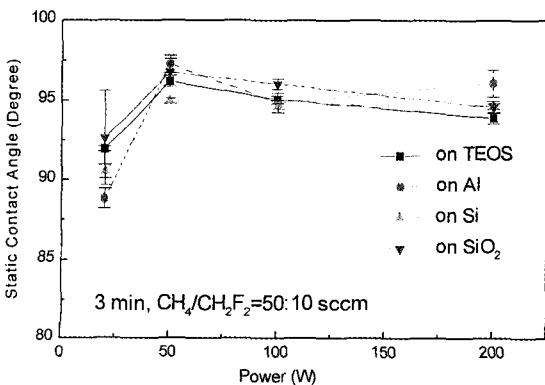


Fig. 13. Static contact angle as a function of power.

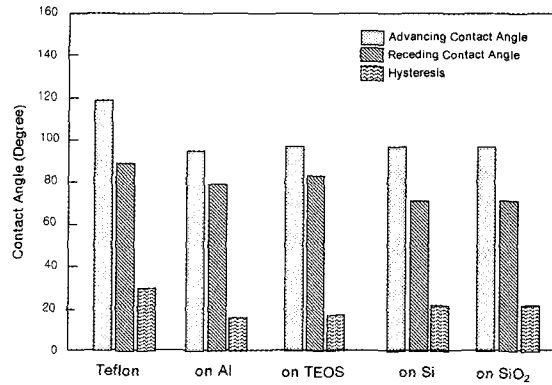


Fig. 14. Dynamic contact angles and hysteresis by plasma polymerization.

를 나타낸 것이다. CH₄/CH₂F₂의 비율이 5까지는 정접촉각이 급격히 증가하지만 5이상인 경우 약간의 정접촉각의 증가를 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 13은 power에 따른 정접촉각의 변화이다. 50W에서 가장 큰 정접촉각을 나타내고, power가 증가함에 따라 정접촉각이 감소하는 경향을 나타내고 있다. CH₄를 첨가하여 증착하였을 경우 Ar 또는 O₂와는 달리 박막의 접착은 매우 양호 하였다. Tape test에서도 박막이 벗겨지는 현상은 일어나지 않았다.

CH₄를 첨가하여 증착한 박막은 Ar과 O₂를 첨가하여 증착된 불화유기박막보다 매우 뛰어난 성질을 나타내고 있었다. 화학기상증착(CVD) 방법을 사용하여 불화유기박막을 증착한 경우의 히스테리시스(hysteresis)의 결과와 비교하여 보았다. 히스테리시스는 표면에 증착된 박막의 균질도를 나타내어 준다. CH₄를 첨가하여 증착한 불화유기박막의 히스테리시스는 Fig. 14에 나타나 있다. Teflon보다도 적은 20°정도의 히스테리시스가 측정되었다. PECVD을 이용하여 증착한 경우 매우 균질하게 표면에 증착되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Plasma Polymerization 방법으로 CH₂F₂를 사용하여 Ar, O₂, 그리고 CH₄의 첨가에 따른 불화유기박막의 특성을 정접촉각을 통하여 살펴보았다. Ar과 O₂의 경우 첨가량이 증가함에 따라 정접촉각이 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 CH₄의 경우 이와는 반대로 정접촉각의 증가를 관찰할 수 있었다. 모든 첨가가스의 경우에서 전력의 증가에 따라 정접촉각이 감소함을 알 수 있었다. 기판 온도가 증가함에 따라 모든 첨가가스에서 10°~15°정도의 정접촉각 감소를 관찰할 수 있었다. Ar과 CH₄의 경

우 증착압력이 증가함에 따라 접촉각의 증가를 나타내었고, O₂의 경우 감소하였다. Ar을 첨가한 경우 2 Torr 이상의 증착압력에서는 분말형태의 초소수성을 나타내었다. CH₄를 첨가하여 증착한 경우 낮은 히스테리시스를 나타내었다.

References

1. R.Q. Liang, X.B. Su, Q.C. Wu and F. Fang, "Study of the surface-modified Teflon/ceramics complex material treated by microwave plasma with XPS analysis", *Surface and Coatings Technology*, 131 p.294-299 (2000).
2. Kenneth K.S. Lau and Karen K. Gleason, "Pulsed plasma enhanced and hot filament chemical vapor deposition of fluorocarbon films", *Journal of Fluorine Chemistry*, 104 p.119-126 (2000).
3. Yoshinori Matsumoto and Makoto Ishida, "The property of plasma-polymerized fluorocarbon film in relation to CH₄/C₄F₈ ratio and substrate temperature", *Sensors and Actuators*, 83 p. 179-185 (2000).
4. R. Maboudian, "Surface processes in MEMS technology", *Surface Science Reports*, 30 p. 200 (1998).