

고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 유리 기판 위에 증착된 PTFE 박막의 발수 특성

김화민¹, 김동영^{1,a}

¹ 대구가톨릭대학교 전자공학과

Hydrophobic Properties of PTFE Thin Films Deposited on Glass Substrates Using RF-Magnetron Sputtering Method

Hwa-Min Kim¹ and DongYoung Kim^{1,a}

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

(Received August 11, 2010; Revised October 18, 2010; Accepted October 23, 2010)

Abstract: The polytetrafluoroethylene (PTFE) films are deposited on glass using conventional rf-magnetron sputtering method. Their hydrophobic properties are investigated for application as an anti-fouling coating layer on the screen of displays. It is found that the hydrophobicity of PTFE films largely depends on the sputtering conditions, such as Ar gas flow and deposition time during sputtering process. These conditions are closely related to the deposition rate or thickness of PTFE film. Thus, it is also found that the deposition rate or the film thickness affects sensitively the geometrical morphology formed on surface of the rf-sputtered PTFE films. In particular, the PTFE film with 1950 nm thickness deposited for 30 minute at rf-power 50 W shows a very excellent optical transmittance of over 90% and a good anti-fouling property and a good durability.

Keywords: RF-magnetron sputtering, PTFE, Hydrophobicity, Water contact angle.

1. 서 론

고체 표면의 젖음성 (wettability)은 매우 중요한 성질이며, 이는 표면의 화학적 성분과 기하학적 미세구조 (geometrical microstructure)에 의존한다 [1]. 최근 자외선 광조사에 의해 생성되는 물에 대한 접촉각이 거의 0°에 가까운 초-친수성을 나타내는 TiO₂ 표면은 많은 흥미를 끌고 있다 [2]. 이 물질은 이미 김서립 방지 (anti-fogging)와 자가세정 (self-cleaning) 능력을 갖는 투명한 초-친수 코팅에 성공적으로 응용되고 있다 [3]. 이와 달리 최근에는 150° 이상의 접촉각을 갖는 초-발수성 (super-hydrophobic) 표면 또한 많은

흥미를 유발하고 있다. 왜냐하면 초-발수 표면은 산업 공정은 물론 일상생활에 수많은 편의를 제공할 것이기 때문이다. 특히, 적설 오염, 산화 그리고 전기 전도와 같은 다양한 현상들은 초-발수 표면에서는 허용되지 않는다 [4]. 현재, 스퍼터링이나 전자-선 증착과 같은 물리적 증착법 또는 화학기상 증착법에 의해 제작된 테프론 (PTFE; Polytetrafluoroethylene) 박막이 발수 특성을 갖는 것으로 알려져 있다 [2,3,5]. 또한 PTFE는 탄소와 불소로 구성되어, 기계적 강도와 열적 또는 화학적 안정성이 클 뿐만 아니라, 낮은 유전상수를 갖는 우수한 절연성을 갖고 있기 때문에 방오코팅과 발수 코팅, 내구성 또는 내부식성 코팅 그리고 전기 절연막과 같은 다양한 분야에서 활발하게 연구되고 있다 [6-11]. 일반적으로 발수특성은 물방울

a. Corresponding author; id486777@cu.ac.kr

접촉각이 90° 이상이면, 소수성 (hydrophobicity), 110° 와 150° 사이면, 고소수성 (high-hydrophobicity), 그리고 150° 이상이면 초소수성 (super-hydrophobicity)으로 구분되는데, PTFE 박막의 발수 특성은 증착 방법, 증착 조건 그리고 기판 종류에 따라 크게 의존한다 [12]. 그러나, PTFE의 낮은 표면에너지 때문에 금속 전극과의 접착 특성이 좋지 못하므로 여러 가지의 공정이 필요하며, 표면처리 기법, 플라즈마 처리, 이온빔으로 인한 처리 방법 등의 여러 가지 표면 개질 방법들이 주로 사용되고 있다. 일반적으로 화학적인 방식에 비해 고주파 마그네트로 스퍼터링 법은 깨끗한 공정 및 대면적 공정이 가능하며, 부착력 또한 뛰어난 장점이 있다.

따라서 본 실험에서는 보통의 고주파 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 슬라이드 유리기판위에 PTFE 박막을 제작하고 이들의 발수 특성을 조사하기 위하여 인가 전력 (rf-power), 활성화 가스로서 Ar 가스의 유입량, 그리고 증착시간과 같은 다양한 공정 조건에서 PTFE 박막들을 제작하고, 이들의 광학적 특성과 표면 미세구조 (surface microstructure)를 분석하여 PTFE 박막의 발수 특성을 최대화 할 수 있는 최적의 공정 조건을 제시하였다. 또한 이를 토대로 적절한 조건에서 제작된 PTFE 박막이 각종 디스플레이, 휴대폰, 스마트 폰 그리고 터치 패드와 같은 소자의 스크린 (screen)에 코팅되어있는 기능성 코팅 층 예를 들면, 무반사 코팅 층 (AR coating layer)의 보호막 또는 스크린에 지문과 먼지를 방지하기 위한 방오 코팅 (anti-fouling coating)층으로 응용할 수 있음을 보고한다.

2. 실험 방법

2.1 실험조건

PTFE 박막을 제작하기 위한 스퍼터링 타겟을 제작하기 위하여 F7 타입의 Solvay 사의 PTFE 분말을 볼밀 (Ball Mill)을 사용하여 2시간 동안 잘 저은 후, 다시 300°C 의 공기 중에서 2시간 동안 소결시켰다. 소결된 분말은 11 N/m^2 의 압력에 의해 지름 2인치 두께 5 mm의 원판 형태의 펠렛 (pellet)으로 압착하였으며, 이 펠렛을 스퍼터링 타겟으로 사용하였다. PTFE 박막 증착을 위한 기판으로는 $25 \times 70 \text{ mm}^2$ 의 크기와 두께 2 mm의 직사각형 슬라이드 유리 (slide

glass)를 증류수, 알코올 그리고 아세톤을 이용하여 연속적으로 초음파 세척하여 표면의 잔류 먼지 또는 유기물들을 제거하였다.

잘 세척된 유리 기판들은 PTFE 박막을 증착하기 전에 전기오븐을 사용하여 80°C 에서 2시간 이상 건조시켰으며, 이 건조된 기판들은 스퍼터링 챔버 내의 기판홀더에 부착한 후, 2×10^{-3} Torr의 순수한 Ar 가스 분위기에서 스퍼터링 증착을 실시하였다. 이 때 기판과 타겟 간의 거리는 60 mm를 유지하였으며, 인가 전력은 50 W였다. 증착초기 기판의 온도는 상온을 유지하였다.

선행실험으로 30~100 W의 인가전력에 따른 접촉각을 측정한 결과, 50 W일 때 가장 높게 나타났다. 따라서 본 실험에서 PTFE 박막의 발수 특성을 나타내기 위한 최적의 공정 조건을 찾기 위해, 스퍼터링시에 인가전력은 50 W로 고정하고 Ar 가스 분압 (10~50 sccm) 또는 증착시간 (10~40분)과 같은 다양한 공정 변수들을 적용하여 PTFE 박막들을 증착하였다. 증착된 박막의 발수 특성은 contact angle analyzer (Kruss Co.)를 이용하였으며, 화학적 성분은 ULVAC-PHi사의 X-선 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 사용하여 각각 분석하였다. PTFE 박막의 표면 미세구조는 접촉각은 상온에서 측정하였으며, 매우 표준적이고 일반적으로 사용되는 실험 절차를 따랐다. 특히 발수 표면의 접촉각을 측정하기 위해서 $5 \mu\text{l}$ 양의 물방울을 박막위에 접촉시켰다. 그리고 PTFE 박막의 표면 형상 (surface morphology)은 Jeol 사의 전계방사형 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)를 사용하여 분석하였으며, 증착된 PTFE 박막의 두께 측정은 α -step (Veeco Co.)과 FE-SEM을 사용 하였다. 그리고 PTFE 박막의 광학적 특성으로는 UV-Vis spectrophotometer (UV-Vis, Shimadzu Co.)를 사용하여 200 nm와 900 nm의 파장 영역에서 광 투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 유리 기판 위에 50 W의 인가전력 하에서 Ar 가스 함량에 따라 증착된 PTFE 박막들의 접촉각을 측정한 것이다. Ar 양이 20 sccm일 때, 최대 접촉각 (123°)을 나타내며, Ar 양이 증가함에 따라 접촉각이 현저하게 감소하는 것을 보여준다. Ar 양에

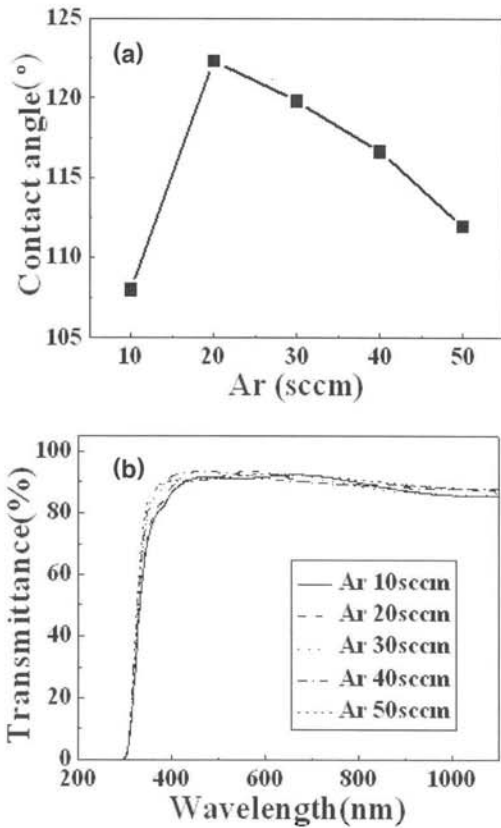


Fig. 1. (a) Contact angles and (b) optical transmittances as a function of Ar gas flow of PTFE thin films deposited at RF power of 50 W.

따른 PTFE 박막들의 광투과도 들은 그림 1(b)에 나타내었다. 400 nm 근처의 파장영역에서 Ar 양이 증가함에 따라 투과도 손실이나 자외선 영역에서 흡수단의 이동 (광학적 밴드갭의 변화)은 전혀 관측되지 않으며, 모든 박막들은 가시광 영역에서 평균 투과율 90% 이상의 매우 우수한 투명성을 나타낸다. 일반적으로 스퍼터링 증착 과정에서 인가전력이나 Ar 가스 분압과 같은 공정 변수들이 PTFE 박막 증착에 영향을 줄 수 있는 것은 증착률과 박막 두께를 들 수 있다. 즉, 인가전력 또는 Ar 양이 증가할수록 박막 증착률은 증가하지만, 증착 시간을 동일하게 할 경우, 이들 공정변수들이 증가할수록 PTFE 박막들의 두께가 증가하는 것으로도 생각할 수도 있다. 그러나 Ar 가스 양의 변화는 조금 다른 해석도 가능하다. Ar 가스의 양이 증가하면, 플라즈마 밀도는 증가할 수 있지만, 스퍼터된 증착종 (add atom)과 Ar 가스 입자들과의 충돌에 의해 오히려 증착률이 감소할 수도 있다

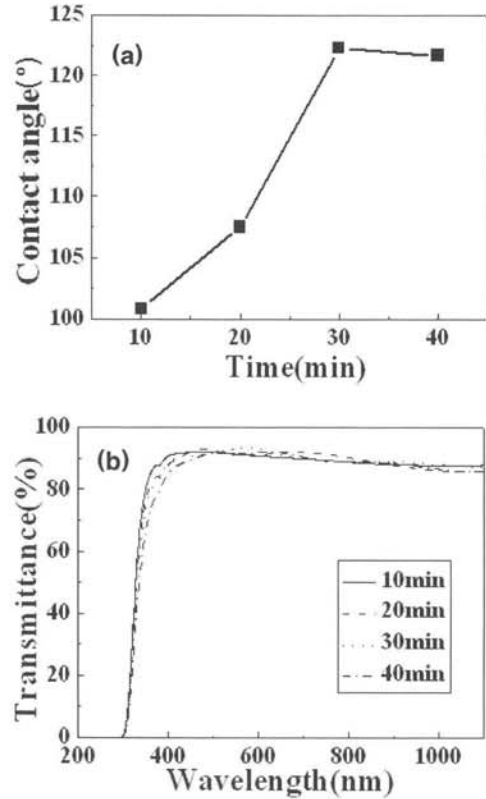


Fig. 2. (a) Contact angles and (b) Optical transmittances of PTFE thin films as a function of the deposition time variation at Ar 20 sccm condition.

[13]. 이러한 경우에는 증착시간이 일정할 경우, Ar 가스의 양이 증가할수록 박막 두께는 감소하게 될 것이다. 따라서 PTFE 박막들의 표면에 형성되는 미세 구조들은 증착물 아니면 박막 두께에 의존하는 것으로 사료된다. 본 실험에서는 이를 확실하게 규명하기 위하여, 인가전력과 Ar 가스 분압을 일정하게 고정시킨 후, 증착시간을 달리하여 PTFE 박막들의 두께를 다르게 제작하여 이들의 접촉각을 측정하였으며, 그 결과를 그림 2에 나타내었다.

그림 2(a)는 유리기판 위에 20 sccm의 Ar 가스와 50 W의 인가전력을 유지하면서 증착 시간의 변화에 따라 제작된 PTFE 박막들의 접촉각을 나타낸 것이다. 증착시간이 10분에서 30분으로 증가함에 따라 즉, 박막 두께가 두꺼워 질수록 PTFE 박막들의 접촉각은 크게 증가하며, 증착 시간이 40분일 경우에는 30분 일때와 거의 유사한 값을 가졌다. 30분 동안 증착된 PTFE 박막의 두께를 측정하기 위해 α -step과

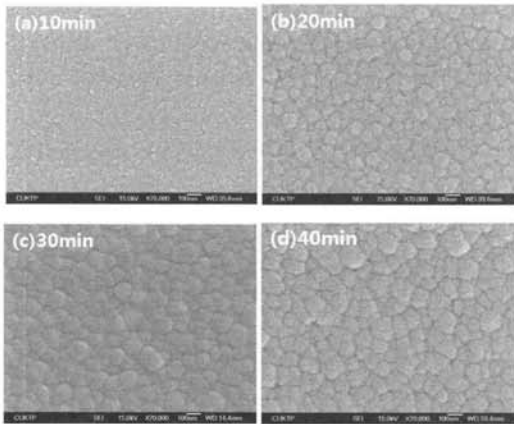


Fig. 3. SEM surface images of PTFE thin films as a function of various deposition times of (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, and (d) 40 min at RF power of 50 W.

FE-SEM으로 분석한 결과 1,950 nm로 측정되었다. 그림 2(b)에 나타난 광 투과도 스펙트럼은 400 nm 근처에서 증착시간이 증가함에 따라 투과율이 약간 감소하는 것을 제외하고는 모든 파장 영역에서 거의 90%에 가까운 투과율을 나타낸다.

그림 3은 그림 2의 PTFE 박막들에 대해서 증착시간이 각각 (a) 10분, (b) 20분, (c) 30분 그리고 (d) 40분인 박막들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 증착시간이 30분 이상인 PTFE 박막들의 표면에서 뚜렷한 미세 구조들이 관측되었으며, 접촉각은 120° 이상을 나타내었는데 증착 시간이 길어질수록 유사한 접촉각의 값을 나타내었다. 이는 일정한 사이즈의 미세 구조들이 형성 되었다면 증착시간에는 차이가 없는 것으로 사료된다.

그림 4는 1,950 nm의 두께를 갖는 PTFE 박막에 대한 C 1s 피크의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. C 1s 피크는 다음의 3개 성분 CF_3 , $-C-CF_n$, C-C에 대응하는 것으로 분석되었다. 이들의 결합에너지는 각각 294.0 eV, 288.4 eV, 그리고 284.5 eV에 대응한다. 일반적으로 PTFE 박막은 표면이 $-CF_3$ 또는 $-CF_2$ radical들과 결합되어 있을 때 표면 에너지가 낮아지는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서는 스퍼터링 장치를 이용하여 Ar 플라즈마 조건에 의해 증착되는 PTFE 박막의 경우, C-C 성분에 비해 CF_3 또는 CF_2 에 관련된 성분들이 약하게 관찰되었다. 앞으로 스퍼터링 된 PTFE 박막위에 표면처리 또는 버퍼층을 도입함으로써 박막내에 C-C 성분보다는 CF_3 와 CF_2 성분들을 향상시킴으로써 PTFE 박막이 150° 이

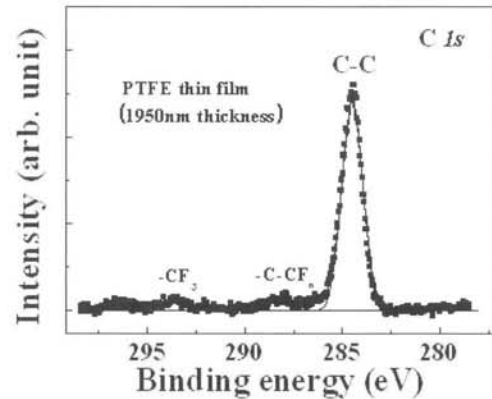


Fig. 4. The deconvoluted XPS spectrum of C 1s of PTFE thin film deposited during 30 min at RF power of 50 W under Ar 20 sccm condition on glass substrate.

상의 접촉각을 갖는 초발수 표면을 가질수 있다고 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 유리 기판 위에 PTFE 박막을 제작하였다. 제작된 PTFE 박막들의 발수 특성은 인가전력 및 증착 시 Ar 가스 분압, 그리고 증착시간과 같은 공정 변수에 크게 의존하는 것이 확인 되었으며, 특히 증착된 PTFE 박막들의 발수 특성을 나타내는 접촉각은 증착된 PTFE 박막의 표면에 형성된 기하학적 미세구조 (geometrical microstructure)에 크게 의존하는 것을 알 수 있었다. 또한 이 미세구조에 의한 최대 접촉각은 123° 로써 우수한 발수 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 뿐만 아니라 가시광 영역에서 평균 90% 이상의 높은 광투과율을 보여 줌으로써, 스퍼터링에 의해 성막된 PTFE 박막의 발수성과 높은 투과도를 이용하면, 다양한 터치 스크린의 지문 또는 먼지 방지를 위한 방오 코팅 층 (anti-fouling coating layer)으로 적용할 수 있음을 제안한다.

감사의 글

본 연구는 산학협력 기업부설 연구소 설치 지원 사업으로 진행되었습니다.

REFERENCES

- [1] L. Jiang, R. Wang, B. Yang T. J. Li, D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Hashimoto, and D. B. Zhu, *Pure Appl. Chem.* **72**, 73 (2000).
- [2] R. Wang K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature* **388**, 431 (1997).
- [3] A fujishima, K Hashimoto, and T. Watanabe, *TiO₂ Photo catalyst: Fundamental and Applications* (BKC, Tokyo, 1999) Chap. 1.
- [4] A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Adv. Mater.* **11**, 1365 (1999).
- [5] P. Smith and P. J. Lemstra, *J. Mater. Sci.* **15**, 505 (1980).
- [6] P. Machetta, M. Lazzarino, S. Carrato, C. Schmidt, and G. Canil, *Mater. Sci. Semicond Process.* **5**, 285 (2003).
- [7] P. J. Rae and E. N. Brown, *Polymer.* **46**, 8128 (2005).
- [8] L. Ylianttila and J. Schreder, *Opt. Mater.* **27**, 1811 (2005).
- [9] Y. W. Yang, C. W. Chen, Y. Z. Wu, and Y. C. Chen, *Elec. Sci. Stat. Lett.* **8**, 1 (2005).
- [10] C. J. Rong and T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 1733 (1997).
- [11] Y. Okuda, F. Hayashi, H. Sakurai, and M. shiotani, *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 923 (2004).
- [12] J. Son, H.-O Youn, K. Bae, S. Sohn, and H.-M. Kim, *J. KIEEME* **23**, 6 (2010).
- [13] T. Nakano and S. Baba, *Vacuum* **80**, 647 (2006).