

글라스 기판 위에 증착된 Zn Aluminate 박막의 열처리를 통한 소수성 특성의 향상

서상영, 윤순길 

충남대학교 신소재공학과

Enhancement of Hydrophobicity by a Heat Treatment of Zinc Aluminate Thin Film Deposited on Glass Substrate

Sang-Young Seo and Soon-Gil Yoon

Department of Materials Science Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received April 8, 2020; Revised April 10, 2020; Accepted April 13, 2020)

Abstract: An 80 nm thick zinc aluminate thin film was deposited on a glass substrate via radio-frequency (rf) magnetron sputtering and heat treated to analyze changes in the wetting angles due to a surface modification. The thin films were modified from hydrophilic to hydrophobic by a simple thermal treatment. The surface modification from a heat treatment increased the wetting angles up to 111° , which was explained by the relationship with the excess surface area. The wetting angles of the annealed thin films decreased with increasing exposure time under ambient conditions, which was attributed to the oxygen vacancies in the films that were introduced during deposition. The annealed thin films were treated by ionized oxygen *via* oxygen plasma. After the oxygen plasma treatment, the decreased wetting angles were maintained at $\sim 95^\circ$ for 11 days.

Keywords: Zinc-aluminate, Hydrophobicity, Surface area, Oxygen vacancy, Oxygen plasma treatment

1. 서론

소수성 특성은 반도체 산업과 정보통신 산업에서 세척 공정과 친수성 염료를 이용한 전극 패터닝, 자동차, 항공기, 선박 등 운송 장비의 수분에 의한 빙결 현상 방지 연구가 진행되고 있으며, 뿐만 아니라 특정 표면에 접착제와 같은 물질이 계속해서 붙어 있지 않게 방지하는 연구가 진행되고 있다 [1-3]. 더불어 높은 투과도와 소수성 특성이 동시에 존재하는 것은 다양한 응용 분야에 적용할 수 있는데, 세척 분야뿐만 아니라

높은 투과도를 유지하며 표면을 청결하게 유지해야 하는 디스플레이 분야에 응용될 수 있다. 이러한 응용을 위하여 표면에 소수성 특성을 부여하기 위해서는 기판 표면에 불소수지와 같은 고분자 물질의 코팅이나 [4] 표면에 구조체 형성과정을 통해 가능하다. 또한 표면에 반응성이 높은 물질을 증착하고 화학적 반응을 통하여 구조체를 형성하여 소수성 특성을 부여하기도 한다 [5]. 이처럼 코팅을 통한 박막 형성과 소수성 특성을 부여하기 위한 화학반응은 박막의 특성을 변화시키는 요소가 다수 존재하기 때문에 재현성이 떨어지게 된다. 이처럼 기존 박막 위에 코팅이나 표면 식각·화학 반응은 박막의 안정성을 떨어뜨리고, 박막 위를 덮거나 변형시켜 박막의 성분이 가지고 있는 고유한 특성을 사용하기 어렵다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 Zn-based 박막을 증착하여

✉ Soon-Gil Yoon; sgyoon@cnu.ac.kr

항균 특성을 유지하고 [6] 소수성 특성을 위한 다른 재료의 코팅 없이 단순 열처리를 통하여 소수성 특성을 가진 고투과 박막의 표면을 관찰하여 표면적과 접촉각의 관계를 규명하였다. 또한 소수성 특성은 물리-화학적 자극에 의한 표면 변화나 박막 자체의 결함에 의해 감소할 수 있다. 예를 들어 박막 증착 공정에서 세라믹 타겟을 사용할 때, 타겟을 이루는 원소의 sticking coefficient가 상이하기 때문에 스퍼터링을 통해 타겟 내부에 존재하는 산소가 부족해질 수 있다 [7]. 따라서 박막에 산소 공공이 존재할 수 있는데, 이는 소수성 특성을 감소시키는 특징을 가지고 있다 [8]. 산소 공공을 제거하기 위해서 O_2 를 포함시킨 분위기에서 증착을 진행해 해결할 수 있지만 O_2 를 포함한 Ar 분위기에서 증착을 진행하였음에도 접촉각이 감소하는 것을 확인하고, 이를 해결하기 위하여 박막 내부에 이온화 산소를 플라즈마로 주입하여 산소 공공 제거를 진행하고 시간에 따른 접촉각의 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 Zin aluminate 박막의 증착

Conventional rf magnetron sputtering을 이용하여 zinc aluminate ($ZnAl_2O_4$)을 증착하기 위해서 Al_2O_3 와 ZnO를 계량하여 타겟을 제작하였다. 고투과 유리 기판 위에 증착하여 고투과도 항균 특성 박막을 형성하였다. 증착은 타겟과 기판 간의 거리 5.5 cm, rf power 100 W, 20 mTorr의 Ar, O_2 혼합 가스(10 : 10 sccm) 분위기에서 80 nm 두께로 진행되었다. 기판은 공기 대비 91.8%의 고투과 유리(corning eagle glass)를 사용하였다. 박막 내부의 산소 공공의 생성을 억제하기 위하여 Ar과 O_2 를 포함한 분위기에서 증착을 진행했다.

2.2 열처리를 통한 표면 개질 및 접촉각 측정

표면을 소수성으로 변화시키는 경우는 표면에 일정하고 균일한 구조를 식각 과정으로 형성하여 소수성 표면을 만들거나 불소수지를 코팅하여 소수성 특성을 보이게 하는 방법 등이 있다 [4,5]. 하지만 소수성 표면을 형성하기 위하여 표면에 코팅을 하는 방법은 재현성이 좋지 않을 뿐만 아니라, 코팅으로 인한 공정의 추가로 박막 계면에서 결함이 발생할 수 있다. 이러한 결함은 박막 특성을 저하시키고 재현성의 저하로 이어질 수 있다.

따라서 단일 박막을 통하여 표면 개질을 형성하기

위해 열처리를 진행하여 표면 변화를 관찰하였다. 열처리 과정은 온도를 300°C 까지 변화하면서 20분간 혼합 가스(질소, 산소) 분위기(1 atm)에서 열처리를 진행했다. 질소 80%와 산소 20%로 이루어진 혼합 가스는 수분을 포함하고 있지 않기 때문에 수분에 의한 요인을 제거하기 위하여 열처리 과정에서 사용되었다.

해당 박막의 소수성 특성을 확인하기 위해, 박막 표면에 1.5 μl 의 탈이온수(DI water)를 떨어뜨리고 측면에서 관찰하는 정적 접촉각(static mode contact angle)을 측정하였다. 또한 박막에 떨어뜨린 뒤 10초 뒤에 측정하여 안정한 접촉각을 측정하였다. 외부 요인을 제거하기 위해 최대한 밀봉하여 박막은 23°C 의 습도 51%에서 보관이 이뤄졌다.

또한 박막의 소수성 특성 발현을 분석하기 위하여 비접촉식 방식(non-contact mode)을 통한 원자 힘 현미경(atomic force microscopy)을 통해 관찰하였다.

2.3 소수성 특성 유지를 위한 이온화 산소 처리

산소 공공의 유무에 대한 접촉각 변화를 보다 명확하게 확인하기 위해 증착 분위기를 Ar에서 증착하고 열처리를 진행한 뒤 시간에 따른 접촉각을 확인하였다. 열처리는 먼저 열처리 분위기에 따른 접촉각 변화를 확인하기 위해 N_2 , O_2 가 8 : 2로 혼합된 가스분위기에서 각각 열처리를 진행하였다. 박막 내부의 산소 공공의 분석을 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 진행하였고 $O1s$ 에 해당하는 결합 강도(Intensity)를 확인하였으며 플라즈마를 이용한 산소 이온화과정을 통하여 효과적으로 박막 내부의 산소 공공을 제거하였다. 이러한 산소 이온화 처리는 O_2 10 mTorr 분위기에서 FTS (facing-target-sputtering system) 형태로 10 cm 간격으로 플라즈마건을 위치시키고 RF power를 20 W 인가하여 이온화를 진행하면서 기판과 건의 거리를 14 cm로 조정된 뒤 기판을 150°C 로 가열하며 30분 동안 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 두께, 조성, 투과도

그림 1(a)는 고투과 유리 기판 위의 $ZnAl_2O_4$ 박막을 AFM으로 두께 측정한 결과이다. 박막을 trench 구조로 증착하고 AFM을 통해 박막의 두께가 80 nm인 것

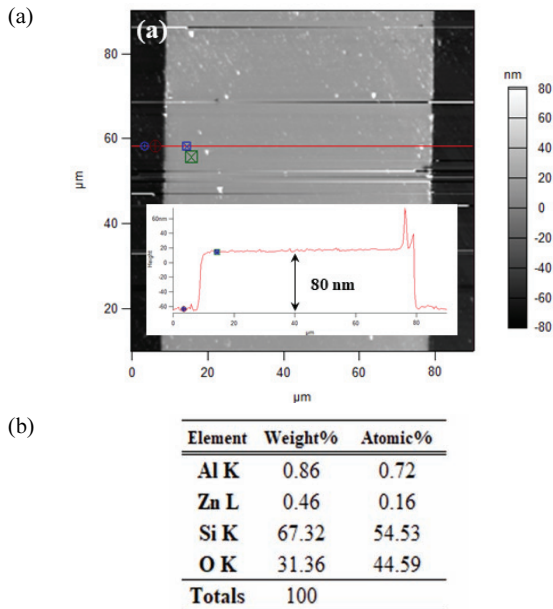


Fig. 1. (a) AFM image of thin films deposited on trench structure for thickness measurement by AFM and (b) composition of thin films measured via energy-dispersive spectroscopy (EDS).

을 확인하였다. 또한 증착 후 EDS를 통해 성분 분석 결과 아연의 원자 비율이 약 15 at%로 타겟과 매우 유사한 조성의 박막을 확인할 수 있었다[그림 1(b)]. 열처리 전후의 투명도는 모두 90% 이상의 높은 투과도를 보이고 있다[그림 2(a)와 (b)].

3.2 박막의 접촉각 및 표면 특성

박막의 젖음성(wettability)을 평가할 때, 보통 90° 이하의 접촉각은 친수성, 그 이상의 접촉각을 보이면 소수성이라고 정의한다 [9,10]. 140° 이상의 경우에는 초소수성이라고 정의한다. 그림 3(a)는 열처리 온도에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 열처리 온도에 따른 변화를 관찰할 수 있는데, 200°C에서 20분 열처리한 조건에서 박막의 최대 접촉각인 111°가 나타나는 것을 알 수 있다. 또한 200°C 이상의 열처리 온도에서 접촉각이 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 열처리 과정은 열에너지에 의한 입자의 성장과 열에너지에 의한 응력 제거에 의하여 표면 개질이 일어난다 [6]. 이러한 표면

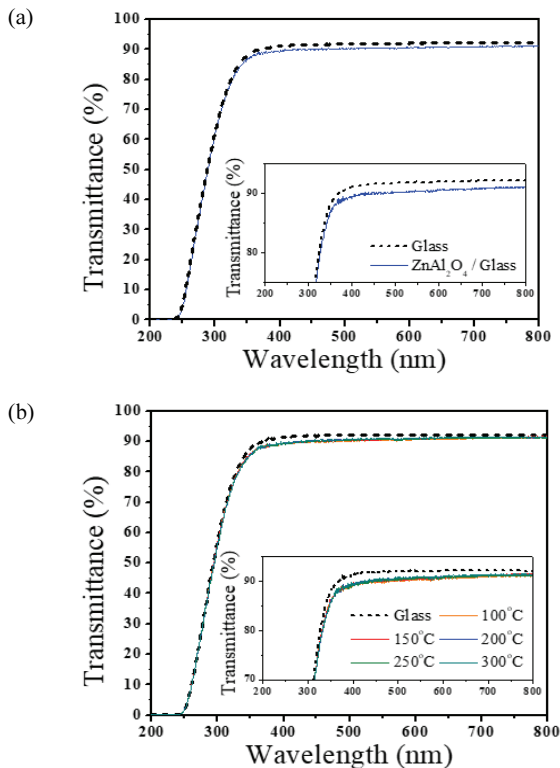


Fig. 2. (a) Transmittance vs. wavelength of as-deposited ZnAl₂O₄ thin films and (b) transmittance of thin films annealed at different temperatures.

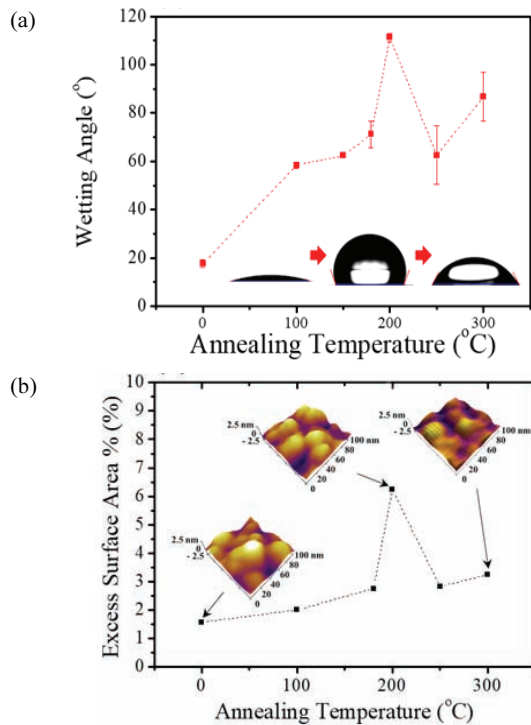


Fig. 3. (a) Variations in wetting angle as a function of annealing temperature. Insets showed the shapes of wetting angles with increasing annealing temperature and (b) variations in excess surface area as a function of annealing temperature. Insets revealed AFM 3D images of samples annealed at 25 (no anneal), 200, and 300°C.

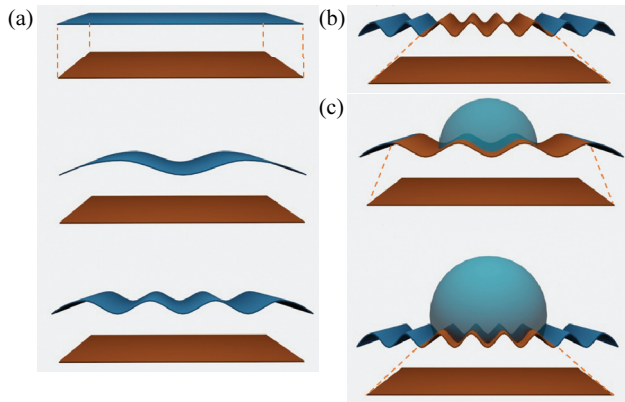


Fig. 4. (a) Projected surface shapes with different roughness, (b) high surface roughness, and (c) different wetting angle shapes on different surface roughness.

변화는 거칠기나 표면적의 변화로 나타난다. 그림 3(b)는 열처리 온도에 따른 초과 표면적을 AFM ($1 \mu\text{m}^2$)을 통해 측정한 결과이다. 그림 3(b)에서 초과 표면적은 AFM 이미지에서 계산된 값이고 내부의 AFM 이미지는 표면 차이를 관찰하기 위해 $0.01 \mu\text{m}^2$ 크기로 잘라 확인한 것이다.

여기서 초과 표면적이란, 박막의 z축 방향으로 투영된 면적 대비 실제 표면적의 크기이다. 그림 4는 이러한 투영 면적과 표면적의 관계를 설명하기 위해 3차원 이미지로 구현한 도식이고 그림 4(a)는 거칠기가 0인 표면적을 나타내고 표면적과 투영 면적이 동일한 것을 보여주고 있다. 박막의 굴곡이 증가하여 표면적이 증가하면, 그림 4(b)처럼 박막 표면적이 투영된 면적보다 커지는 것을 볼 수 있다. 더 나아가 그림 4(c)처럼 표면적이 더 증가하게 된다면, 그림 4(a)와 동일한 표면적이 어느 정도의 폭을 차지하는지를 황색으로 표시할 수 있다. 표면적이 증가함으로써 황색 영역이 더욱 좁은 폭에서 나타나며, 이처럼 표면적의 증가는 거칠기의 증가와 동일하게 볼 수 있다.

위에서 언급한 것처럼 초과 표면적이 증가하는 것은 박막의 거칠기가 증가한다는 것으로 볼 수 있다. 따라서 열처리 온도가 200°C 에 도달하면서 거칠기가 증가하여 접촉각의 증가로 이어졌음을 알 수 있다. 하지만 열처리 온도가 계속해서 증가하면서 접촉각과 초과 표면적이 동시에 감소하게 된다. 이 원인을 확인하기 위하여 $1 \mu\text{m}^2$ 크기로 AFM을 측정하여 표면을 관찰하였다.

그림 5는 200°C [그림 5(a)]와 300°C [그림 5(b)]에서 열처리 후 박막의 표면을 측정한 AFM 표면과 입자의 크기를 측정한 분포도이다. 입자가 차지하는 픽셀을

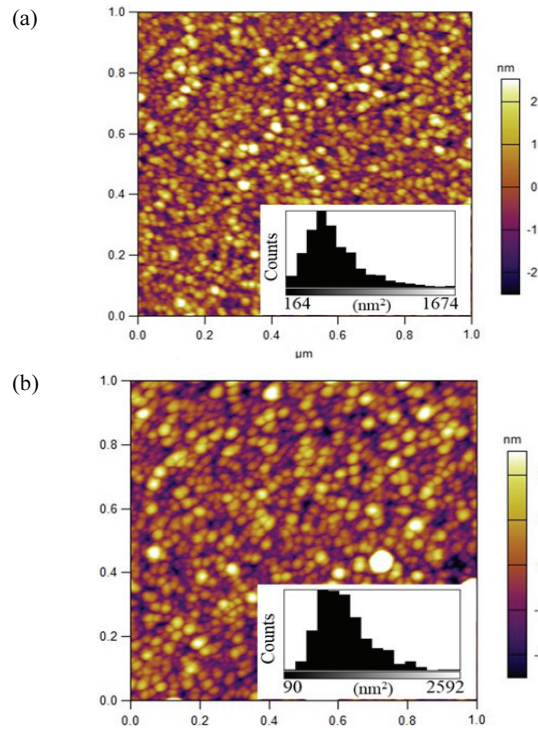


Fig. 5. AFM surface image of thin films annealed at (a) 200°C and (b) 300°C . Insets revealed particle size distribution of the thin films annealed at 200°C and 300°C , respectively.

면적으로 계산하여 크기로 표현하였다. 200°C 열처리 박막의 입자의 평균 면적은 약 589 nm^2 이고, 300°C 열처리 박막의 입자 평균 면적은 944 nm^2 로 나타났다. 이로서 300°C 열처리 박막의 입자 평균 크기가 증가한 것을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 크게 증가하게 되면서 입자가 성장과 동시에 표면적이 감소하게 되고 이는 거칠기의 감소로 이어져 접촉각이 감소했다고 볼 수 있다.

3.3 소수성 특성 유지를 위한 이온화 산소 처리

산소 공공에 의한 접촉각 감소를 방지하기 위하여 Ar과 O_2 혼합가스 분위기에서 증착을 통해 산소 공공이 발생하는 현상을 최소화할 수 있다 [7]. 하지만 산소 공공에 의한 소수성 변화를 억제하기 위하여 혼합가스 분위기에서 증착했음에도 111° 에서 90° 이하로 감소하는 경향이 관찰되었다. 이는 O_2 가 포함된 분위기의 증착 조건이 산소 공공을 완전하게 제거하지 못한다는 것을 보여준다.

따라서 산소 공공에 의한 접촉각 변화를 보다 명확하게 확인하기 위하여 Ar만 포함된 증착 분위기에서

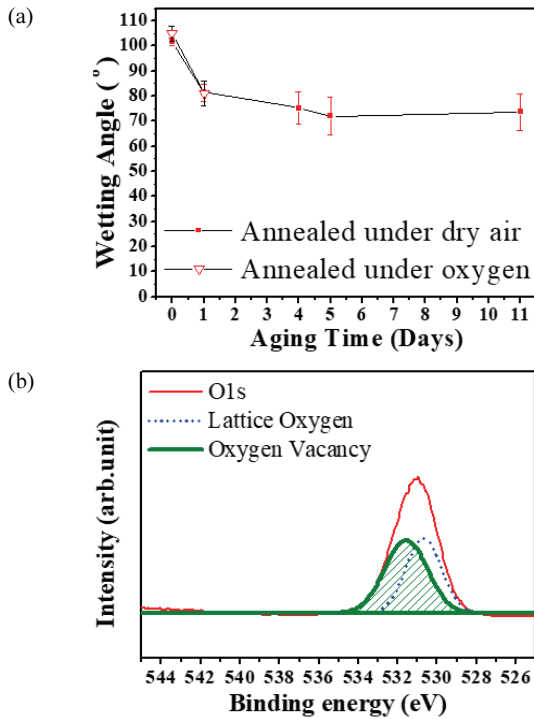


Fig. 6. (a) Variations in wetting angle of the thin films annealed under dry air and oxygen atmosphere with increasing exposure time and (b) the split XPS spectra using XPS O1s levels in annealed thin films under dry air.

박막을 형성하고 열처리 후 시간에 따른 접촉각을 확인하였다. 그림 6(a)에서 보이는 것처럼 O_2 , N_2 혼합 가스 분위기에서 열처리 한 후 측정한 박막의 접촉각은 103° 이지만 시간이 경과하자 친수성에 해당하는 70° 정도의 접촉각을 나타내는 것을 알 수 있다. 그림 6(b)는 박막 내부의 산소 공공 여부를 확인하기 위하여 XPS를 통하여 O1s에 해당하는 결합강도(intensity)를 확인한 결과이다. 산소 공공에 대한 결합에너지는 531.4 eV에서 나타나는데 [11] 해당 박막에서 산소 공공에 해당하는 결합에너지가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이 결합에 의해 박막의 표면을 물과 상호작용을 크게 만들기 때문에 접촉각이 감소한 것으로 볼 수 있다 [8].

또한 산소 공공을 제거하고자 산소 기체 분위기에서 박막을 열처리하여 접촉각을 확인하였다. 하지만 그림 6(a)에서 보이는 것처럼 접촉각이 동일하게 감소하는 것을 확인하였다. 이는 산소 기체 분자의 크기가 산소 공공에 비해 크기가 크기 때문에 산소가 효과적으로 박막으로 침투되지 못한 것으로 해석될 수 있다. 이를 해결하기 위해서는 산소를 분해시켜 상대적으로 크기가 작고 반응성이 높은 이온화 산소를 형성시키고 박

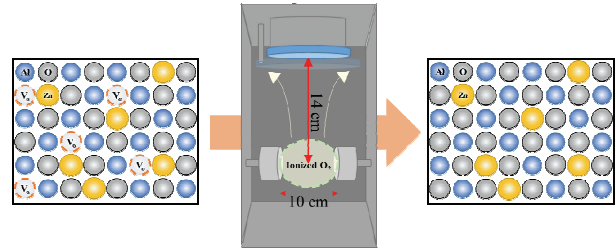


Fig. 7. Schematic diagram of the thin films with oxygen vacancy (left), equipment of oxygen plasma treatment at 150°C (center), and fully filled oxygen vacancy by oxygen treatment (right).

막 안으로 침투시키는 과정이 필요하다. 하지만 이온화를 위한 에너지를 충족시키기 위해서는 아주 높은 온도가 필요하다. 이러한 높은 온도는 기판의 변형과 박막과의 계면에 결함을 발생시킬 수 있다. 반면에 플라즈마를 통한 이온화 에너지 공급은 열에 의한 기판 손상을 막을 수 있다.

그림 7은 플라즈마를 통한 산소 이온화 장치의 모식도이며 FTS (facing-target-sputter) 형태로 자석이 부착되지 않은 플라즈마건을 배열하고 RF power를 인가하여 플라즈마를 형성하였다.

보통 산소 플라즈마는 보통 박막의 표면을 친수화시키는 특성을 가지고 있다. 산소 플라즈마는 초과 산소량을 박막의 표면에 형성하게 되고, O-과 같은 dangling bond를 형성하여 dangling bond는 표면 자유 에너지를 증가시키고 이는 물과 상호작용을 하게 된다 [12]. 이 때문에 친수화가 발생하게 된다. 또한 플라즈마가 직접적으로 박막에 닿아 표면 변화나 응력을 발생하는 것을 방지하기 위하여 건과 박막 간의 거리를 충분히 멀게(14 cm) 조정하고 박막의 온도를 150°C 로 조정하여 높아진 반응성에 의해 이온화 산소가 효과적으로 침투할 수 있게 하였다. 플라즈마건 사이 거리는 10 cm로 하고 20 W의 RF power로 10 mTorr의 아르곤 분위기에서 30분 동안 이온화 산소 처리를 진행하였다.

그림 8은 이온화 처리 이후 접촉각의 시간에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 이온화 산소 처리 후, 박막은 95° 이상에서 접촉각이 유지되는 것을 확인할 수 있다. 산소 공공에 대한 결합에너지를 분석한 결과[그림 8(b)]에서 보이는 것처럼 산소 공공에 대한 결합에너지는 거의 존재하지 않고 화학 흡착에 의해 결합한 산소의 결합 에너지(532.4 eV)가 관찰되었다 [11]. 결과적으로 그림 6(b)와 비교했을 때, 산소 공공이 현저하게 감소하였음을 관찰할 수 있고, 시간에 따른 접촉각이 안정적으로 유지되는 것을 확인하였다.

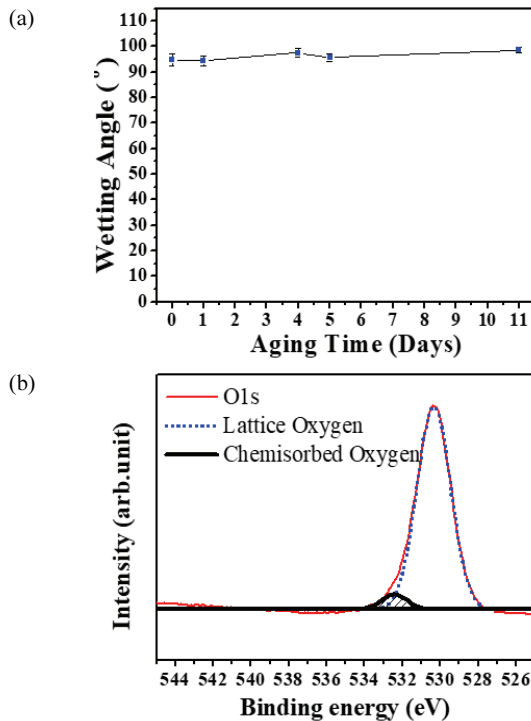


Fig. 8. Variations in wetting angle measured as a function of exposure time under ambient conditions using samples treated via oxygen plasma and (b) the split XPS spectra of the XPS O1s levels using oxygen plasma treated thin films.

4. 결론

고투과도 유리 위에 80 nm 두께의 zinc-aluminate 박막을 증착하여 투과도 90%의 투명한 박막을 얻을 수 있었고 간단한 열처리 과정을 통하여 111°의 소수성 특성을 얻어내었다. 뿐만 아니라 플라즈마를 통한 이온화 산소를 형성하여, 증착 과정에서 발생할 수 있는 산소 공공을 효과적으로 제거하였다. 이러한 과정을 통하여 박막을 공기 중에 노출 시 산소 공공에 의한 접촉각 감소를 억제하여 접촉각이 시간에 따라 일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 단순한 열처리를 통하여 친수성을 소수성으로 쉽게 변환할 수 있어 스마트폰의 패널에 널리 활용될 수 있다.

ORCID

Soon-Gil Yoon

<https://orcid.org/0000-0002-5404-9876>

감사의 글

This work was supported by a National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korean government (MSIP) (No.NRF-2018R1A2A1A05018536).

REFERENCES

- [1] M. W. Lee, M. Y. Lee, J. C. Choi, J. S. Park, and C. K. Song, *Org. Electron.*, **11**, 854 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2010.01.028>]
- [2] J. S. Park, J. H. Park, and D. W. Lee, *J. Micromech. Microeng.*, **28**, 025004 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa9f04>]
- [3] A. Nakajima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **112**, 533 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj.112.533>]
- [4] A. Nakajima, K. Abe, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Thin Solid Films*, **376**, 140 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01417-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01417-6)]
- [5] X. Hou, F. Zhou, B. Yu, and W. Liu, *Mater. Sci. Eng. A*, **452**, 732 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.057>]
- [6] H. J. Choi, S.V.N. Pammi, B. J. Park, J. H. Eom, H. An, H. Y. Kim, M. Kim, D. Seol, Y. Kim, and S. G. Yoon, *J. Alloys Compd.*, **719**, 271 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.190>]
- [7] M. Takeuchi, *Phys. Status Solidi (a)*, **55**, 653 (1979). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210550237>]
- [8] H. Hu, H. F. Ji, and Y. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 16557 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cp51848e>]
- [9] W. A. Zisman, *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, **43**, 1 (1964). [DOI: <https://doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>]
- [10] R. Förch, H. Schönherr, and A.T.A. Jenkins, *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, USA, 2009) p. 471.
- [11] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, and R. Liu, *Sci. Rep.*, **4**, 4596 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/srep04596>]
- [12] X. Q. Meng, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, Y. M. Lu, L. Dong, Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, and X. W. Fan, *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 450 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.08.039>]