

Nd:YAG 레이저에 의한 폴리테트라플루오르에틸렌 박막 증착

박 훈 · 서유석 · 홍진수 · 채희백*

Deposition of Polytetrafluoroethylene Thin Films by IR-pulsed Laser Ablation

Hoon Park, Yu-Suk Seo, Jin-Soo Hong and Hee-Baik Chae*

요 약 레이저 용발법을 이용하여 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE: polytetrafluoroethylene) 박막을 증착하였다. 사용한 레이저는 1064 nm Nd:YAG 레이저이고, 타겟은 그래파이트 분말이 도핑된 PTFE 펠릿(pellet) 이었다. 그래파이트는 포톤에너지를 효과적으로 흡수하여 열에너지로 전환시키고, 이 에너지를 인접한 PTFE에 전달한다. PTFE는 전달 받은 열에너지에 의해서 열분해 된다. 타겟 표면에서 열분해에 의해 형성된 PTFE 단량체(monomer)들은 기판위에서 재중합반응(repolymerization)하여 필름을 형성하게 된다. 증착된 필름은 투명하고 결정화된 필름이었다. 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscopy)과 원자현미경(AFM: atomic force microscopy)으로 분석한 결과, 필름의 표면은 박막의 두께가 증가할수록 섬유구조(fibrous structure)를 보였다. X선 광전자 분광기(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy), 푸리에변화 적외선 분광기(FTIR: fourier transform infrared spectroscopy)와 X선 회절분광기(XRD: X-ray diffraction)로 분석한 결과, 필름의 F/C 비는 1.7이고 분자축(molecular axis)은 기판과 나란했다.

Abstract PTFE (polytetrafluoroethylene) thin films were prepared from the pellets of the graphite doped PTFE via pulsed laser ablation with 1064 nm Nd:YAG laser. The graphite powder converts the absorbed photon energy into thermal energy which is transmitted to nearby PTFE. The PTFE is decomposed by thermal process. The deposited films were transparent and crystalline. SEM (scanning electron microscopy) and AFM (atomic force microscopy) analyses indicated that the film surface morphology changed to fibrous structure with increasing thickness. The fluorine to carbon ratios of the film were 1.7 and molecular axis was parallel with (100) Si-wafer substrate. These results obtained by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), FTIR (fourier transform infrared spectroscopy) and XRD (X-ray diffraction).

Key Words : 폴리테트라플루오르에틸렌, photosensitized pulsed laser deposition

1. 서 론

일반적으로 테프론(Teflon)으로 알려진 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE: polytetrafluoroethylene)는 매우 낮은 유전상수를 갖는 절연체이며 거의 모든 화학물질에 대해서 안정하고 열적특성이 좋고 수분에 대한 저항이 매우 좋은 물질이다. 이러한 특성들 때문에 그 응용 범위가 매우 넓은 물질이다.

PTFE 필름을 증착하기 위해서 레이저 용발(laser ablation)[1-10], 스펀코팅(spin coating)[11], 플라즈마

화학기상 증착법(PECVD: plasma enhanced chemical vapor deposition)[12], 싱크로트론 복사법(synchrotron radiation)[13], 열분해법(pyrolysis)[14] 등의 다양한 방법들이 연구되어져 왔다.

PTFE는 자외선(UV: ultraviolet)부터 가시광선 영역을 거의 투과시킨다. 따라서 보다 효과적인 용발(ablation)을 위해서 UV 레이저 대신에 PTFE가 흡수하는 파장 영역인 157 nm F₂-레이저를 이용하거나[4], 다광자흡수(multi photon absorption)가 가능한 펨토초(femto-second) 레이저를 이용한[9] 연구결과가 있었다. 그러나 이러한 레이저들은 고가이면서 널리 사용되는 레이저가 아니다.

Tsuboi 등이 일반적으로 많이 사용하는 1064 nm Nd:YAG 레이저를 사용하고, 타겟에 포톤 에너지를 흡

이 논문은 산업자원부 지방기술혁신사업(RT104-01-02) 지원에 의하여 연구되었음.

순천향대학교 정보물리학과

*교신저자: 채희백(hbchae@sch.ac.kr)

수해서 열에너지로 전환시키는 물질을 도핑하는 방법을 시도하였다. 이러한 방법을 감광 펄스레이저 증착법 (photosensitized pulsed laser deposition)이라 부르고, 포톤 에너지를 흡수해서 열에너지로 전환하는 역할을 해주는 물질을 광흡수제라고 한다[1].

본 연구에서는 광흡수제로 그래파이트를 사용하고, photosensitized PLD 방법으로 PTFE 필름을 증착하였다.

2. 실험

PTFE 분말(Aldrich, grain size = 1 μm)과 그래파이트 분말(Aldrich, grain size = < 20 μm) 0.1 wt%를 3차 증류수에 넣고, 열 교반기(hot plate)에서 수분이 모두 증발할 때까지 교반(stirring)하면서 잘 섞이도록 하였다. 혼합된 분말을 모듈에 넣고 8 t/cm²의 압력을 가하여 타겟 펠릿을 제작하였다.

실험에 사용된 레이저는 Nd:YAG 레이저($\lambda = 1064$ nm, $f = 10$ Hz, 펄스지속시간 = ~ 300 μs)이다. 에너지 밀도는 1300 mJ/cm²이고, 타겟 표면에서 레이저 빔의 직경은 약 8 mm이다. 박막 성장을 분석하기 위해서 증착시간은 10초부터 90초까지 10초 간격으로 하여 시료를 제작하였다. 기판은 (100) 실리콘 웨이퍼를 초음파 세척하여 사용하였고, 기판온도는 상온이었다. 증착분 위기는 $\sim 10^{-6}$ torr이었고, 증착 후에 열처리하는 하지 않았다.

필름의 표면 특성과 두께를 주사전자현미경(SEM: scanning electron microscopy)과 원자현미경(AFM: atomic force microscopy)으로 측정하고, 필름의 조성 성분과 분자구조를 X선 광전자 분광기(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy)와 푸리에 변환 적외선 분광기(FTIR: fourier transform infrared spectroscopy)로 분석하였다. 필름의 결정구조는 X선 회절 분광기(XRD: X-ray diffraction)를 이용하여 조사하였다.

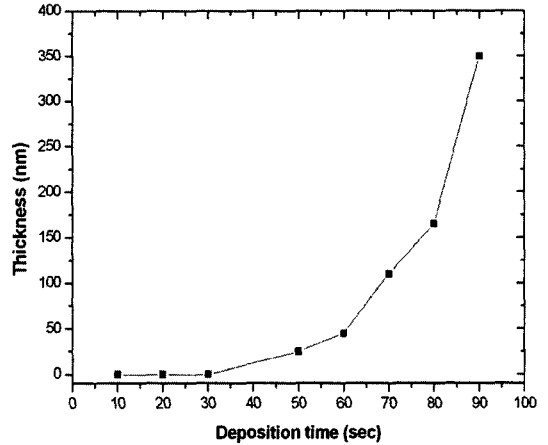


그림 1. 박막두께와 증착두께와의관계.

3. 결과 및 토의

증착시간이 10초와 20초였던 경우에는 기판 위에 필름이 거의 형성되지 않았고, 타겟 표면에도 아무런 변화가 없었다. 하지만 필름두께-증착시간 그래프(그림 1)와 SEM 이미지(그림 2)에서 보이는 것처럼 증착시간이 30초 이상일 때에는 기판에 필름이 형성되었고, 필름의 두께에 따라 표면의 형상이 매우 다른 양상을 보였다.

필름 두께가 45 nm일 때는 부분적으로 섬유구조(fibrous structure)가 보이고, 110 nm일 때는 전체적으로 분명하게 섬유구조가 보인다. 필름 두께가 350 nm일 때는 fiber의 밀도가 감소하는 반면에 길이가 증가하는 양상을 보였다. 열분해 방법으로 형성된 PTFE 필름의 경우에 유사한 섬유구조를 보였다[14]. 반면에 자외선 레이저 용발법(UV laser ablation)으로 증착한 PTFE 필름의 경우에는 500°C에서 증착 후 열처리했을 때 불균일한 스펀지 형상(sponge-like)의 구조에서 섬유구조로 변화된다는 연구 결과가 있었다[5].

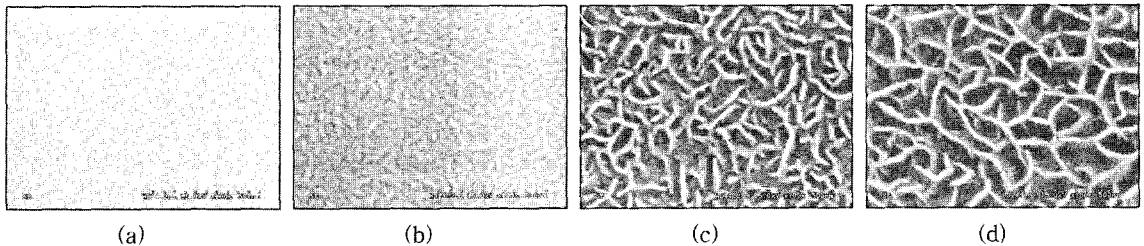


그림 2. 증착시간에 따른 SEM이미지. (a) 30초, (b) 50초, (c) 70초, (d) 90초.

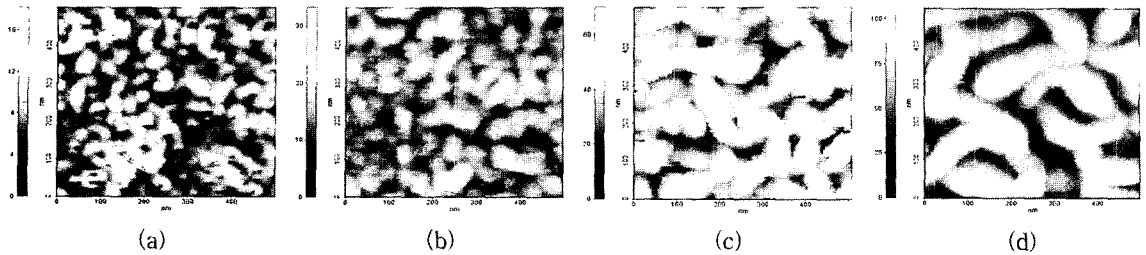


그림 3. 증착시간에 따른 AFM 이미지. (a) 50초, (b) 60초, (c) 70초, (d) 90초.

이전의 연구결과를 보면 레이저 용발법에 의한 PTFE 필름 형성의 메카니즘은 광열과정(photothermal process)으로 설명된다[1-4, 10]. 타겟 표면에서 흡수된 포톤 에너지는 격자진동을 일으키고, 이로 인해서 타겟은 국소적으로 온도가 상승하게 되고 일정온도에 도달하면 열분해(pyrolytic decomposition)가 일어난다. 이러한 열분해에 의해서 방출된 PTFE의 단분자(monomer)들이 기판과 만나면 재중합 반응(repolymerization)에 의해서 필름을 형성하게 된다. 레이저 용발에 의해서 형성된 플룸(plume) 속에 있는 화학적 성분(chemical component)이 열분해(pyrolysis)의 경우와 매우 유사하다는 결과는 이러한 메카니즘을 잘 설명하고 있다[10, 13].

그라파이트가 도핑된 PTFE 타겟을 사용한 경우에는 필름이 형성된 반면에 그라파이트를 도핑하지 않은 PTFE 타겟을 사용한 경우에는 필름이 형성되지 않았고, 타겟 표면에서 변화가 없었다. 이러한 결과로부터 타겟 표면에서 포톤 에너지는 그라파이트에 의해서 효과적으로 흡수되고, 흡수된 포톤 에너지는 열에너지로 전환되어 PTFE에 전달되며 이를 통해서 PTFE의 열분해가 일어난다는 것을 알 수 있다. 또한 증착시간이 10초와 20초인 경우에 필름이 형성되지 않은 것은 타겟의 온도가 열분해가 일어나기에 충분한 온도에 도달하지 못했기 때문이다.

그림 3은 증착한 PTFE 필름을 non-contact 모드 AFM으로 얻은 표면형태(topography) 이미지이다. SEM 이미지에서와 마찬가지로 박막의 두께가 증가하면서 표면의 섬유구조가 분명하게 나타나는 결과를 얻었다.

그림 4의 XPS 스펙트럼을 보면 증착된 필름은 탄소(C)와 플루오르(F)로만 구성된 것을 알 수 있다. 그림 5의 고분해능 C1s 스펙트럼을 보면 증착된 필름의 경우에는 CF₂ 분자구조에 대응되는 피크(292.2 eV)만이 보인다. 반면에 자외선 레이저용발, 플라즈마 화학기상 증착, 싱크로트론 복사 방법으로 합성된 필름의 경우에는 C-C, C-CF_n, CF, CF₃ 분자구조에 대응되는 피크들을 보인다[2, 4, 12, 13]. 고분해능 C1s 스펙트럼에서 282 eV 부근에 보이는 피크는 shake up satellite 피크에 해당된다. 그림 6을 보면 689.4 eV에 피크를 갖는 전형적

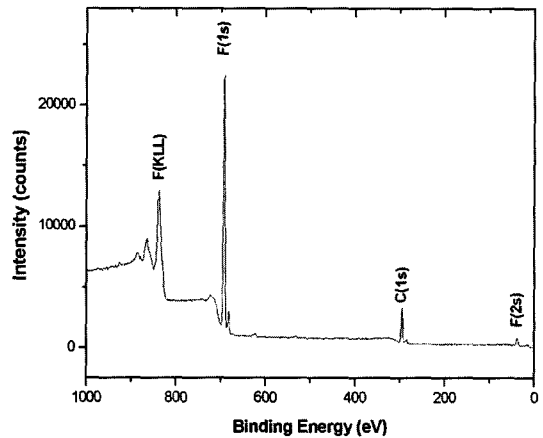


그림 4. 증착시간이 90초인 박막의 XPS 스펙트럼.

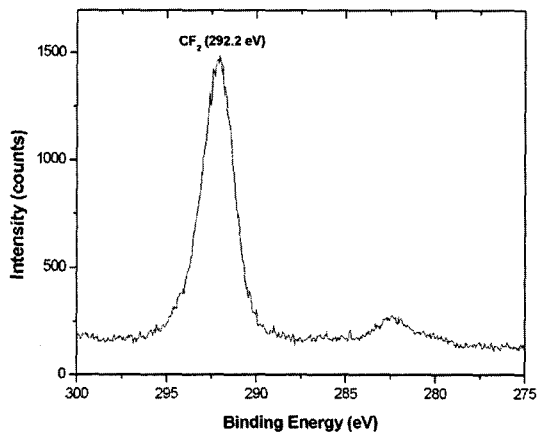


그림 5. 증착시간이 90초인 박막의 C1s 레벨 스펙트럼.

인 F1s 스펙트럼을 보인다.

F/C 비율에 따라서 PTFE의 유전상수와 열적 안정성은 차이가 있다. 플루오르의 조성비가 큰 경우에는 유전상수가 작아지고 열적안정성이 감소하게 된다[12].

증착한 필름의 F/C 비율은 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

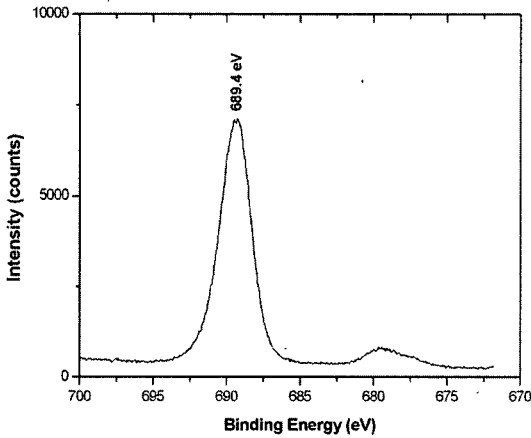


그림 6. 증착시간이 90초인 박막의 F1s 레벨 스펙트럼.

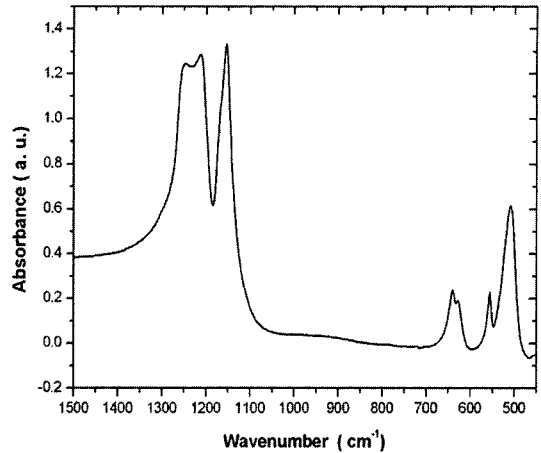


그림 8. PTFE 분말로 만든 펠릿의 FTIR 스펙트럼.

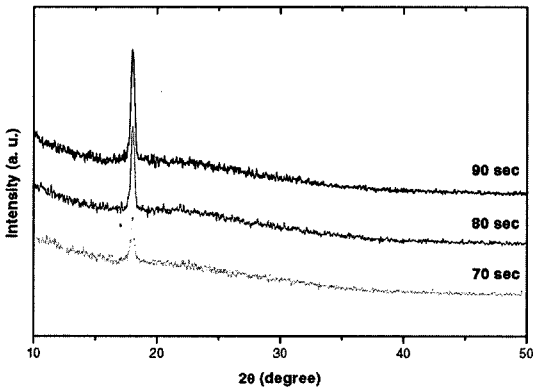


그림 7. 증착시간이 70, 80, 90초인 박막의 XRD 스펙트럼.

$$C_k = \frac{A_k/S_k}{\sum_j A_j/S_j}$$

여기서 C_k 는 각 구성 원소의 원자 조성비(atomic percent), A_k 는 구성 원소의 피크의 면적, S_k 는 구성 원소의 반응인자(sensitivity factor)이다. 증착된 필름의 F/C 비율은 1.7로 플루오르가 조금 부족한 필름이다.

증착한 필름의 결정구조를 조사하기 위해서 XRD 분석을 하였다. 증착시간이 60초 이하인 필름의 경우에는 피크의 세기가 매우 작아서 base line과 구별하기가 어려웠다. 반면에 증착시간이 70초 이상인 경우에는 필름 표면에 섬유구조가 분명하게 보이는데 이 경우에는 18.1°에 (100) PTFE 피크가 관측되었다(그림 7). 18.1°에 보이는 (100) PTFE 피크는 증착된 필름의 분자사슬 축(molecular chain axis)이 기판과 나란하다는 것을 의미한다.

그림 8은 실험에 사용된 PTFE 분말 펠릿의 FTIR 측

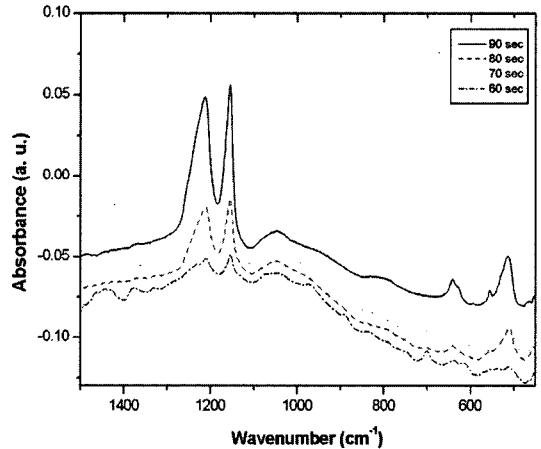


그림 9. 증착시간이 각각 60, 70, 80, 90초인 PTFE 박막의 FTIR 스펙트럼.

정결과이다. 507 cm^{-1} 과 555 cm^{-1} 에 나타나는 피크는 각각 CF_2 의 rocking 모드와 CF_2 의 bending 모드에 대응되고, 628 cm^{-1} 과 640 cm^{-1} 의 피크는 CF_2 의 wagging 모드에 대응된다. 1153 cm^{-1} 과 1211 cm^{-1} 에 보이는 피크는 각각 CF_2 의 대칭적 stretch 모드와 CF_2 의 비대칭적 stretch 모드에 대응된다. 그리고 1247 cm^{-1} 에 피크는 CF_3 의 stretch 모드에 대응된다.

그림 9의 PTFE 필름들의 FTIR 스펙트럼을 보면 분말 펠릿의 경우와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이것은 증착된 필름이 타겟 물질과 동일한 분자구조를 갖는 것을 의미한다.

CF_2 의 rocking와 wagging 모드는 전이 모멘트(transition moment)가 분자축과 나란한 전이 모드(transition mode)이다. 따라서 자외선을 시료 표면에 수

직 입사하는 경우, 분자축과 기판 표면에 수직인 경우에는 이 모드에 해당하는 피크가 관측되지 않고 분자축과 기판 표면과 나란한 경우에는 이 모드의 피크가 잘 관측된다. 그림 9를 보면 증착한 PTFE 필름의 경우 rocking와 wagging 모드가 명확하게 관측되기 때문에 분자축이 기판 표면과 나란하다는 것을 알 수 있다[13].

4. 결 론

레이저를 이용한 박막증착법은 다양한 물질의 박막 증착에 응용되고 있으며 대부분의 경우에 레이저는 자외선 레이저를 사용한다. 그러나 밴드갭이 큰 유기물의 경우에는 자외선 레이저의 포톤에너지가 작기 때문에 타겟 표면에서 레이저의 에너지가 효과적으로 흡수되지 못한다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위해서 레이저의 에너지를 효과적으로 흡수하는 광흡수제를 타겟에 첨가하는 방법을 시도하였다.

광흡수제의 역할을 하는 그라파이트를 도핑한 PTFE 분말 펠릿으로부터 효과적으로 투명하고 결정화된 필름을 형성하였다. 사용한 레이저는 1064 nm 파장의 Nd:YAG 레이저였다. 실험결과로부터 광흡수제로 사용된 그라파이트는 포톤의 에너지를 효과적으로 흡수할 뿐만 아니라 흡수한 에너지를 열에너지로 전환한다는 것을 알 수 있었다. 전환된 열에너지는 열전도에 의해서 PTFE에 전달되고, PTFE의 열분해를 일으킨다. PTFE의 열분해에 의해서 분출된 단분자들은 기판에서 재증합 반응에 의해서 필름을 형성한다.

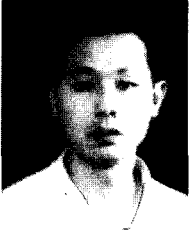
증착된 필름은 두께가 증가함에 따라 다른 증착법에서 볼 수 없었던 섬유구조를 보이고, 분자축은 기판과 나란했다. 증착된 필름은 주로 CF₂의 분자구조를 가지며, F/C 비는 1.7 이었다.

참고문헌

- [1] Y. Tsuboi, "T. Kuro-Oka : Deposition of thin polytetrafluoroethylene(PTFE) films using fundamental pulses of a Nd³⁺ : YAG laser", Appl. Phys., A 78, pp 339-342, 2004.
- [2] Graciela B. Blanchet, S. Lsmat Shah, "Deposition of polytetrafluoroethylene films by laser ablation", Appl. Phys. Lett., 62(9), pp 1026-1028, 1993.
- [3] Graciela B. Blanchet, "Deposition of amorphous fluoropolymers thin films by laser ablation", Appl. Phys. Lett., 62(5), pp 479-481, 1993.
- [4] Y. Ueno, "Deposition of fluoropolymer thin films by vacuum-ultraviolet laser ablation", Appl. Phys. Lett., 62(11), pp 1370-1372, 1994.
- [5] Tomi Smausz, "Pulsed laser deposition of compact high adhesion polytetrafluoroethylene thin films", J. Phys., D 35, pp 1859-1863, 2002.
- [6] S.T. Li, "Pused-laser deposition of crystalline Teflon (PTFE) films", Appl. Surf. Sci., 125, pp 17-22, 1998.
- [7] Siegfried Bauer, "Charge stabili of pulsed-laser deposition polytetrafluoroethylene film electrets", Appl. Phys. Lett., 62(11), pp 2941-2943, 1998.
- [8] M. Grant Norton, "Pulsed laser ablation and deposition of fluorocarbon polymers", Appl. Surf. Sci., 96-98, pp 617-620, 1996.
- [9] Pal Molian, Melissa Womack, "Femtosecond pulsed laser ablation and deposition of thin films of polytetrafluoroethylene", Appl. Surf. Sci., 221, pp 99-109, 2004.
- [10] Graciela B. Blanchet, "Laser induced unzipping: A thermal route to polymer ablation", Appl. Phys. Lett., 65(10), pp 1311-1313, 1994.
- [11] Jinguo Wang, H.K Kim, "Thickness dependence of morphology and mechanical properties of on-wafer low-k PTFE dielectric films", Thin Solid Films, 377-378, pp 413-417, 2000.
- [12] Costel Biloiu, "Amorphous fluorocarbon polymer (a-C:F) films obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition from perfluoro-octane (C8F18) vapor", J. Vac. Sci. Technol., A 22(1), pp 13-19, 2004.
- [13] Y. Zhang, "Changing molecular orientation in fluorocarbon thin films deposited by different photo-processing", J. Phys. Chem., 104(26), pp 6212-6217, 2000.
- [14] T. C. Nason, "Deposition of amorphous fluoropolymer thin films by thermolysis of Teflon amorphous fluoropolymer", Appl. Phys. Lett., 60(15), pp 1866-1868, 1992.

박 훈(Hoon Park)

[정회원]



- 1997년 2월 : 순천향대학교 물리학과 (이학사)
- 1999년 2월 : 국민대학교 전자공학과 (공학사)
- 2001년 2월 : 순천향대학교 물리학과 (이학석사)
- 2001년 9월~현재 : 순천향대학교 물리학과 박사과정

<관심분야>

유기발광다이오드, 탄소나노튜브

서 유 석(Yu-Suk Seo)

[준회원]



- 2004년 2월 : 순천향대학교 물리학과 (이학사)
- 2004년 3월~현재 : 순천향대학교 물리학과 석사과정

<관심분야>

유기발광다이오드, 탄소나노튜브

홍 진 수(Jin-Soo Hong)

[정회원]



- 1980년 2월 : 연세대학교 물리학과 (이학사)
- 1982년 2월 : 연세대학교 물리학과 (이학석사)
- 1993년 : 텍사스주립대학(이학박사)
- 1994년~현재 : 순천향대학교 정보물리학과 정교수

<관심분야>

유기발광다이오드, 나노패턴닝, 삼차원영상

채 희 백(Hee-Baik Chae)

[정회원]



- 1975년 2월 : 인하대학교 물리학과 (이학사)
- 1978년 8월 : 고려대학교 물리학과 (이학석사)
- 1987년 8월 : Univ. of Michigan (이학박사)
- 2001년 3월~현재 : 순천향대학교 정보물리학과 정교수

<관심분야>

유기발광다이오드, 탄소나노튜브, 열물성측정