

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2012-0118298 2012년10월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01L 21/027 (2006.01) H01L 21/263 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0035783 (22) 출원일자 2011년04월18일 심사청구일자 2011년04월18일	(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교) (72) 발명자 안정선 서울특별시 서초구 나루터로 32, 7동 305호 (잠원동, 대림아파트) 차정욱 서울특별시 양천구 오목로29길 17-2 (신정동) (74) 대리인 유미특허법인		

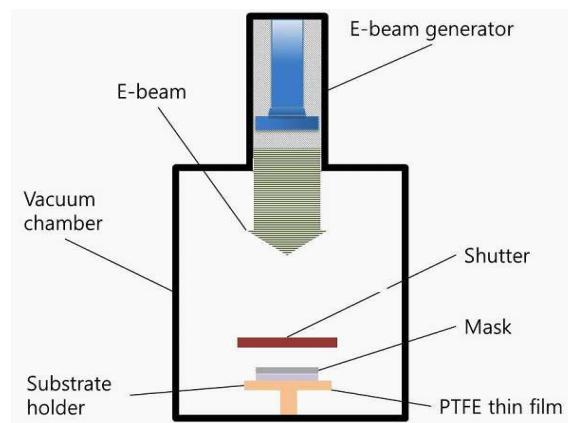
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법

(57) 요약

본 발명은 촉매의 존재 하에, 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 기상 반응시켜, 기판 상에 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 박막을 기상 증착하는 단계; 및 전자빔(e-beam)을 이용하여 상기 박막에 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

여승준

서울특별시 서초구 신반포로23길 41, 신반포한신아
파트 103동 1003호 (잠원동)

박소라

서울특별시 동대문구 한천로10길 44-16 (장안동)

특허청구의 범위

청구항 1

촉매의 존재 하에, 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 기상 반응시켜, 기판 상에 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 박막을 기상 증착하는 단계; 및

전자빔(e-beam)을 이용하여 상기 박막에 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전자빔(e-beam)을 이용하여 상기 박막에 패턴을 형성하는 단계는,

상기 기상 증착된 박막에 10eV 이상의 전자빔을 1분 이상 조사하는 단계를 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전자빔은, 플라즈마 상태의 아르곤 가스에 10 내지 1500V의 가속 전압을 가하여 얻어지는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매는 텅스텐(W), 니켈크롬(NiCr), 니켈-크롬-철 합금(Ni-Cr-Fe alloy), 철(Fe), 스테인리스 강(stainless steel), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta) 및 백금(Pt)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기판은 유리 기판, 투명 플라스틱 기판, 실리콘 기판 또는 투명 전도성 무기물 기판인 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 기판은 10 내지 50℃로 유지되는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매는 500 내지 1200℃로 가열되는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 헥사플루오로프로필렌옥사이드의 기상 반응은 진공 챔버에서 이루어지는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 진공 챔버는 10^{-6} Torr이하의 압력으로 유지되는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 포함하는 공정 가스가 상기 진공 챔버 내부로 주입되고,

상기 공정 가스가 100 내지 800 mTorr의 분압 및 4 내지 20 sccm의 유량을 갖는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전자빔을 이용하여 박막의 젖음성 특성을 초소수성에서 친수성으로 용이하게 조절할 수 있으며, 젖음성 차이를 이용하여 선택적 위치에만 용액을 위치시키고 용매를 제거하는 습식 방법의 패터닝 과정에서 재료의 손실을 최소화 할 수 있는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 반도체 및 디스플레이 제작 공정에서 패터닝 공정은 원하는 회로설계 및 소자의 구조를 만들기 위해 반드시 필요한 공정이며 또한 이들을 대량화 생산하기 위해서 가장 중요한 공정으로 자리잡았다. 현재 공정에서 가장 많이 사용되는 기술은 리소그래피 공정으로 박막증착 후 마스크와으로 노광을 통해 부분적인 식각을 가능하게 한 기술이다.

[0003] 리소그래피 공정은 공정이 복잡하고 많은 화학약품이 사용되며 식각과정으로 인해 패터닝 재료의 소모가 큰 단점이 있으며 이러한 단점들을 극복하기 위해 많은 차세대 패터닝 기술에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 고가의 재료가 사용되는 소자의 경우 재료의 소모를 줄이고 효율적으로 사용하여 제품 단가를 줄이기 위한 새로운 패터닝 방법의 개발이 절실하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 전자빔을 이용하여 박막의 젖음성 특성을 초소수성에서 친수성으로 용이하게 조절할 수 있으며, 젖음성 차이를 이용하여 선택적 위치에만 용액을 위치시키고 용매를 제거하는 습식 방법의 패터닝 과정에서 재료의 손실을 최소화 할 수 있는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 본 발명은 촉매의 존재 하에, 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 기상 반응시켜, 기판 상에 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 박막을 기상 증착하는 단계; 및 전자빔(e-beam)을 이용하여 상기 박막에 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 선택적 형성 방법을 제공한다.
- [0006] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 패터닝 형성 방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0007]
- [0008] 발명의 일 구현예에 따르면, 촉매의 존재 하에 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 기상 반응시켜, 기판 상에 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 박막을 기상 증착하는 단계; 및 전자빔을 이용하여 상기 박막을 선택적으로 제거하여 패턴을 형성하는 단계를 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법이 제공될 수 있다.
- [0009] 본 발명자들은, 일정한 촉매의 존재 하에 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 기상 반응시켜 얻어지는 박막을 전자빔(e-beam)으로 패터닝화 하면, 소수성 또는 친수성의 표면 특성을 용이하게 조절할 수 있으며, 이를 이용하여 선택적 위치에 박막을 증착하는 새로운 패터닝 방법을 제공할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0010] 상기 헥사플루오로프로필렌옥사이드는 촉매의 표면을 통과하면서 폴리테트라플루오로에틸렌을 형성할 수 있는 증착 재료로 전환하게 되고, 이러한 증착 재료는 상대적으로 낮은 공정 온도를 적용하여도 용이하게 기판 상에 증착하게 된다.
- [0011] 상기 기판은 반도체 장치, 디스플레이 장치, 연료 전지 또는 태양 전지 등에 사용되는 것으로 알려진 기판이면 별 다른 제한 없이 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 기판으로는 유리 기판, 금속기판, 투명 플라스틱 기판(PET, PEN 또는 PES 등), 실리콘 기판 또는 투명 전도성 무기물 기판(AZO 또는 ITO 등)을 사용할 수 있다.
- [0012] 상기 촉매로는 텅스텐(W), 니켈크롬(NiCr), 니켈-크롬-철 합금(Ni-Cr-Fe alloy), 철(Fe), 스테인리스 강(stainless steel), 몰리브덴(MO), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 백금(Pt) 또는 이들의 2이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0013] 한편, 상기 헥사플루오로프로필렌옥사이드의 기상 반응은 진공 챔버에서 이루어질 수 있다. 상기 진공 챔버는 진공 상태로 배기 또는 유지할 수 있는 공간 또는 구조물을 의미한다. 구체적으로, 상기 진공 챔버는 공정의 조건 또는 생산되는 박막의 크기 등에 따라 적절한 크기 및 형태를 가질 수 있으며, 진공 펌프 등을 통하여 내부를 진공 상태로 유지 또는 배기할 수 있는 것이면 별 다른 제한 없이 사용 가능하다. 예를 들어, 상기 챔버는 원통형 또는 육면체의 형태일 수 있으며, 공정 조건 등에 따라 50 내지 500L의 부피를 가질 수 있다. 다만, 상기 챔버의 형태 및 크기 등이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0014] 상기 기상 반응의 반응물인 헥사플루오로프로필렌옥사이드는 공정 가스의 형태로 상기 진공 챔버 내로 주입될 수 있다. 이러한 상기 공정 가스는 100 내지 800 mTorr의 분압 및 4sccm 이상의 유량을 가질 수 있다.
- [0015] 한편, 상기 촉매의 존재 하에, 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 기상 반응시켜, 기판 상에 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 박막을 기상 증착하는 단계에 적용 가능한 장치가 크게 제한되는 것은 아니다. 다만, 진공 챔버; 상기 챔버 내부의 기판 홀더; 상기 기판 홀더에 장착된 기판을 냉각시키는 냉각부; 상기 진공 챔버 내부로 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 포함하는 공정 가스를 주입하여 상기 기판 상에 초소수성 박막을 형성하기 위한 가스 주입부; 및 상기 기판 홀더의 상부에 위치하고, 촉매의 가열을 위한 전력 공급부가 연결된 촉매 저장부;를 포함하는 반응 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 반응 장치는 상기 기판 홀더와 촉매 저장부 사이에 위치하는 셔터를 더 포함할 수 있다. 이러한 반응 장치에 개략적인 형태를 도1에 나타내었다.
- [0016] 상기 반응 장치에서는, 상기 진공 챔버 안으로 주입되는 헥사플루오로프로필렌옥사이드를 포함하는 공정 가스가 상술한 촉매와 반응하여 증착 물질을 형성하게 되고, 이러한 증착 물질이 기판 상에 결합하면서, 폴리테트라플루오로에틸렌을 포함하는 박막이 형성하게 된다. 상기 진공 챔버에 관한 내용은 상술한 바와 같다.
- [0017] 상기 기판 홀더(holder)는 상기 진공 챔버 내부의 상단부 또는 하단부에 위치할 수 있으며, 설치 위치 및 형태는 공정 조건 및 기판의 크기 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 기판 홀더는 원형, 사각형 또는 다각형 형태의 장치일 수 있다.

- [0018] 상기 냉각부는 상기 기관 홀더에 장착된 기관을 냉각시키는 장치로서, 상기 기관 홀더 내부에 설치되거나 기관 홀더에 직접 연결되는 장치일 수 있다. 예를 들어, 상기 냉각부는 일정 온도 이하의 냉각수 또는 냉각기류가 일정한 관을 타고 상기 기관 홀더의 내부 또는 외부를 이동하는 형태의 장치일 수 있다. 상기 냉각부에 의하여 상기 기관 홀더에 장착된 기관의 온도가 10 내지 50℃로 냉각 및 유지될 수 있다. 다만, 상기 반응 장치에서, 공정 조건, 진공 챔버의 크기 또는 제조되는 박막의 특성 등의 따라 기관 온도의 유지가 필요 없을 경우 선택적으로 냉각부가 설치되지 않을 수도 있다.
- [0019] 상기 가스 주입부는 상기 진공 챔버 내부의 하단, 상단 또는 측면부에 위치할 수 있으며, 이러한 가스 주입부의 설치 위치 및 형태는 공정 조건 및 공정 가스의 특성 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 가스 주입부는 하나 또는 복수의 노즐을 포함하는 관(pipe) 등의 형태 일 수 있으나, 가스 주입부의 구체적인 구성이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 상기 촉매 저장부는 공정 가스와 반응할 수 있는 촉매가 위치하는 장소로서, 상기 기관 홀더와 가스 주입부 사이에 위치할 수 있다. 상기 촉매 저장부의 설치 위치 및 형태는 공정 조건 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있다.
- [0021] 상기 촉매 저장부에는 전력 공급부가 연결되어 촉매를 일정 온도 이상, 예를 들어, 500 내지 1200℃로 통전 가열할 수 있다. 상기 전력 공급부를 통하여 직류 전원 또는 교류 전원이 공급될 수 있으며, 촉매 화학기상증착장치에 사용될 수 있는 것으로 알려진 전력 공급부는 별 다른 제한 없이 사용 가능하다.
- [0022] 상기 셔터는 촉매가 가열됨에 따라 발생하는 불순물 또는 복사열을 차단하여 기관을 보호하는 역할을 할 수 있다. 이러한 셔터는 스테인리스 강, 알루미늄, 세라믹 또는 이들의 조합일 수 있으며, 원형, 사각형 또는 다양한 다각형의 형태, 예를 들어, 1mm의 두께를 갖는 원형 기관일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 상기 반응 장치에서, 공정 조건, 진공 챔버의 크기 또는 제조되는 박막의 특성 등을 고려하여 선택적으로 상기 셔터가 설치되지 않을 수도 있다.
- [0023] 상기 전자빔(e-beam)을 이용하여 상기 박막에 패턴을 형성하는 방법은, 진공 챔버안에 상기 박막을 전자빔의 입사 방향과 수직하게 고정시키고 마스크를 이용하여 선택적인 위치에 전자빔을 조사하거나 마스크를 이용하지 않고 전자빔 리소그래피 방법을 이용하여 상기 박막의 일정 부분을 선택적으로 제거하는 방법으로 패터닝하여 이루어질 수 있다.
- [0024] 구체적으로, 상기 전자빔(e-beam)을 이용하여 상기 박막에 패턴을 형성하는 단계는, 10eV 이상의 세기의 전자빔을 1분 이상 조사함으로써 이루어질 수 있다. 구체적으로, 상기 조사되는 전자빔의 세기는 10eV ~ 500eV 일 수 있다. 그리고, 전자빔의 조사 시간은 패터닝 방법, 박막의 형태 및 패터닝의 깊이 등을 고려하여 적절히 조절할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 120분일 수 있다.
- [0025] 상기 전자빔은 아르곤 가스를 원료 가스(source gas)로 하여 발생할 수 있다. 아르곤 가스는 전자빔 조사장치에서 플라즈마 상태로 만들어지고 이를 전압을 가해 가속시켜 전자를 빔의 형태로 조사할 수 있다. 이때 적용되는 가속 전압의 크기는 조사되는 전자빔의 성격 또는 제조되는 박막의 성격 등에 따라서 적절히 적용될 수 있으며, 예를 들어 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법에서는 10 내지 1500V의 가속 전압을 사용할 수 있다. 또한, 일반적으로 많이 사용되는 열 또는 전압을 가해 발생하는 전자빔을 이용해 조사할 수도 있다.
- [0026] 한편, 상기 전자빔의 조사는 진공 챔버에서 이루어 질 수 있다. 상기 전자빔의 조사 과정에서 진공 챔버의 내부에는 10^{-4} torr 이하의 압력으로 유지하는 것이 바람직하다. 상기 진공 챔버 내부가 일정 수준 이하의 압력으로 유지됨에 따라서, 챔버 내부에 존재하는 산소 등 활성 기체를 최소화할 수 있다. 또한, 상기 압력 범위 내에서는 플라즈마 타입의 전자빔이 용이하게 생성 및 조사될 수 있다.
- [0027] 상기 전자빔을 이용하여 패턴을 형성하는 단계에서는 일정한 형태를 갖는 마스크를 사용할 수 있다. 이러한 마스크의 형태에 따라 패턴의 모양이 결정될 수 있다. 상기 마스크의 모양은 다양한 형태일 수 있으며, 예를 들어, 원형, 사각형, 삼각형, 다각형 또는 선형일 수 있으며, 패터닝의 크기도 수 나노미터에서부터 수 센티미터일 수 있다.
- [0028] 한편, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법에 의하여 얻어지는 박막은 접촉각 측정 방법을 통해 접촉각이 90도 이상인 소수성을 가질 수 있으며 증착 조건을 최적화 하면 물방울이 표면을 굴러다니는 접촉각 150도 이상의 초소수성 특성을 가질 수 있다.
- [0029] 상기 패터닝 형성 방법에 의하여 얻어지는 박막은 전자빔이 조사되어 폴리테트라플루오로에틸렌 박막이 제거되

면 소수성 또는 초소수성 성질을 잃어버리고 기판 자체의 친수성(접촉각 90도 이하) 성질을 가지게 된다. 상기 패터닝된 박막이 초소수성과 친수성의 표면 특성의 차이를 가지게 되면 액체 상태의 물질이 친수성인 구역에만 위치하게 되며 초소수성 표면에서는 액체가 굴르는 성질 때문에 위치하기 힘들게 되어 다시 회수 할 수 있게 된다. 따라서, 선택적인 구역에 용액을 위치시킬 수 있고 용매만을 제거하는 과정(자연증발, 건조, 열처리 등)을 거쳐 원하는 물질(용질)을 패터닝 증착할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 전자빔을 이용하여 박막의 젖음성 특성을 초소수성에서 친수성으로 용이하게 조절할 수 있으며, 젖음성 차이를 이용하여 선택적 위치에만 용액을 위치시키고 용매를 제거하는 습식 방법의 패터닝 과정에서 재료의 손실을 최소화 할 수 있는 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성 방법에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도1는 초소수성 박막의 제조 장치의 모식도이다.
 도2는 전자빔 조사 장치의 모식도이다.
 도3은 전자빔이 조사되기 전후의 PTFE박막의 접촉각의 변화를 나타낸 것이다.
 도4는 전자빔이 조사되기 전후의 PTFE박막의 FT-IR spectrum을 나타낸 것이다.
 도5는 전자빔으로 표면이 패터닝된 PTFE박막의 광학 현미경 사진 및 PTFE박막 표면에 물방울이 위치한 사진을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0033] <실시예 : 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 형성>

[0034] 1. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 박막의 형성

[0035] 로터리 펌프와 터보분사 펌프를 이용하여 원통형 챔버 내부를 10^{-6} Torr이하의 진공 상태를 만들었으며, 상기 챔버 상부에 설치된 기판 홀더(원형의 구리로 제작)에 실리콘(Siltron, polished, P type) 기판을 고정하였다. 상기 기판 홀더 내부로는 칠러를 이용하여 10℃로 유지되는 냉각수를 주입하였다. 상기 기판 홀더의 아래에는 원형의 셔터가 설치되었으며, 상기 기판 홀더로부터 10cm 하단에 촉매 저장부가 설치되었다. 상기 촉매 저장부에는 텅스텐이 놓였으며, 850℃의 가열 온도를 유지하였다.

[0036] 상기 챔버 내부로 헥사플루오로프로필렌옥사이드 가스를 16 sccm의 유량으로 주입하고, 챔버 내부의 가스압을 600 mTorr로 유지하면서, 증착 시간을 40분으로 하였다

[0037] 2. 폴리테트라플루오로에틸렌 박막의 패터닝

[0038] 전자빔 조사 장치장치(인포비온주)를 이용하여 상기에서 얻어진 PTFE 박막에 전자빔을 조사하였으며, 원형으로 패터닝된 마스크를 사용하여 선택적 위치에만 전자빔이 조사되도록 하였다. 이때, 상기 조사시 적용된 전자빔의 세기는 500eV 이었고, 조사시간은 10분이었다.

[0039] 접촉각 측정과 FT-IR spectrum을 통해서 상기 조건일 때 기판 위에 증착된 폴리테트라플루오로에틸렌 박막이 완전히 식각되기에 충분한 조건임을 알 수 있었으며, 원형 패터닝 된 박막의 광학현미경 사진과 패터닝 된 부분에만 선택적으로 물방울이 위치해 있는 사진을 각 도면 3, 도면 4에 나타내었다.

[0040] <실험예>

[0041] 실험예1: 접촉각 측정

[0042] 상기 실시 예에서 얻어진 PTFE박막에 전자빔이 조사되기 전 후의 접촉각을 접촉각 측정 장치(Phoenix 300, SE 0)로 측정하였다.

[0043] 도 3에 나타난 바와 같이, 전자빔이 조사되기 전에는 PTFE박막은 150° 접촉각을 나타내어 초소수성 상태의 표면 특성을 나타내었고, 전자빔이 조사된 이후에는 실리콘 기판의 접촉각과 같은 83° 의 접촉각을 나타내어 친수성 특성을 나타내었다.

[0044] 실험예2: FT-IR spectrum 측정

[0045] 실시예 및 비교예에서 전자빔에 의해 폴리테트라플루오로에틸렌 박막이 식각되기 전/후의 FT-IR spectrum(Bruker, Avance 400)의 차이를 그림 4에 나타내었다.

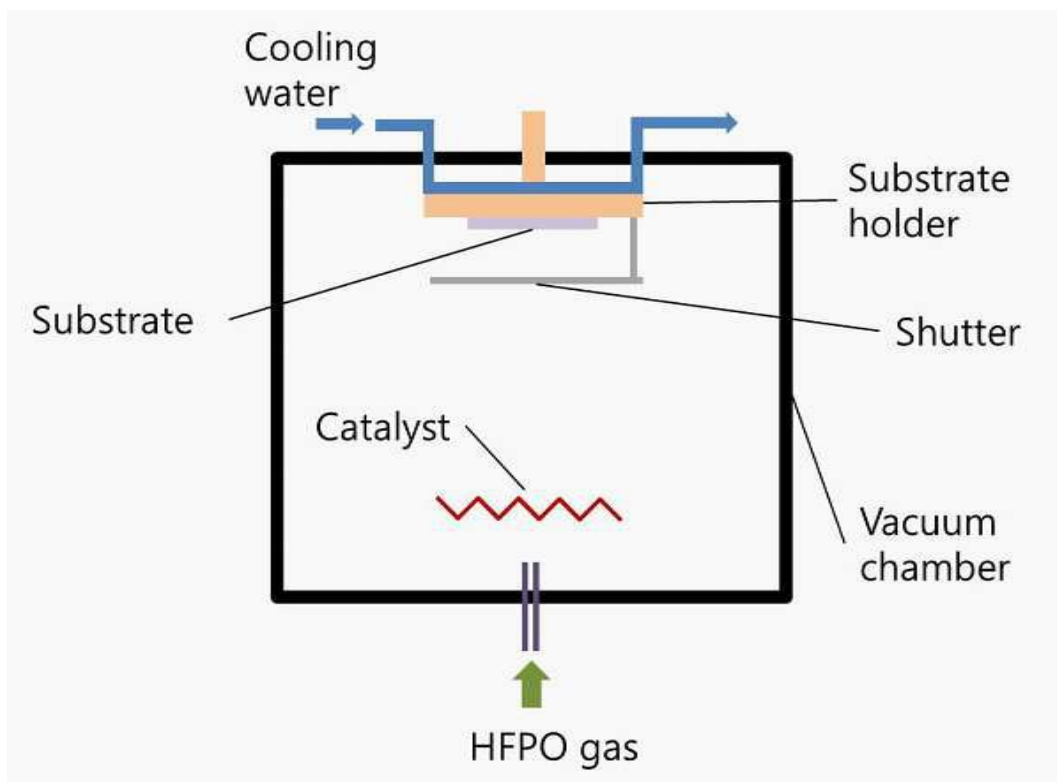
[0046] 폴리테트라플루오로에틸렌의 진동 모드 중 asymmetric stretching mode와 symmetric stretching mode에 해당하는 1208cm^{-1} 과 1152cm^{-1} 의 진동모드를 살펴보면 전자빔이 500eV로 조사되었을 때 각 진동 모드가 전혀 관찰되지 않는 걸 알 수 있다.

[0047] 실험예3: 패터닝 사진(광학 현미경 및 사진)

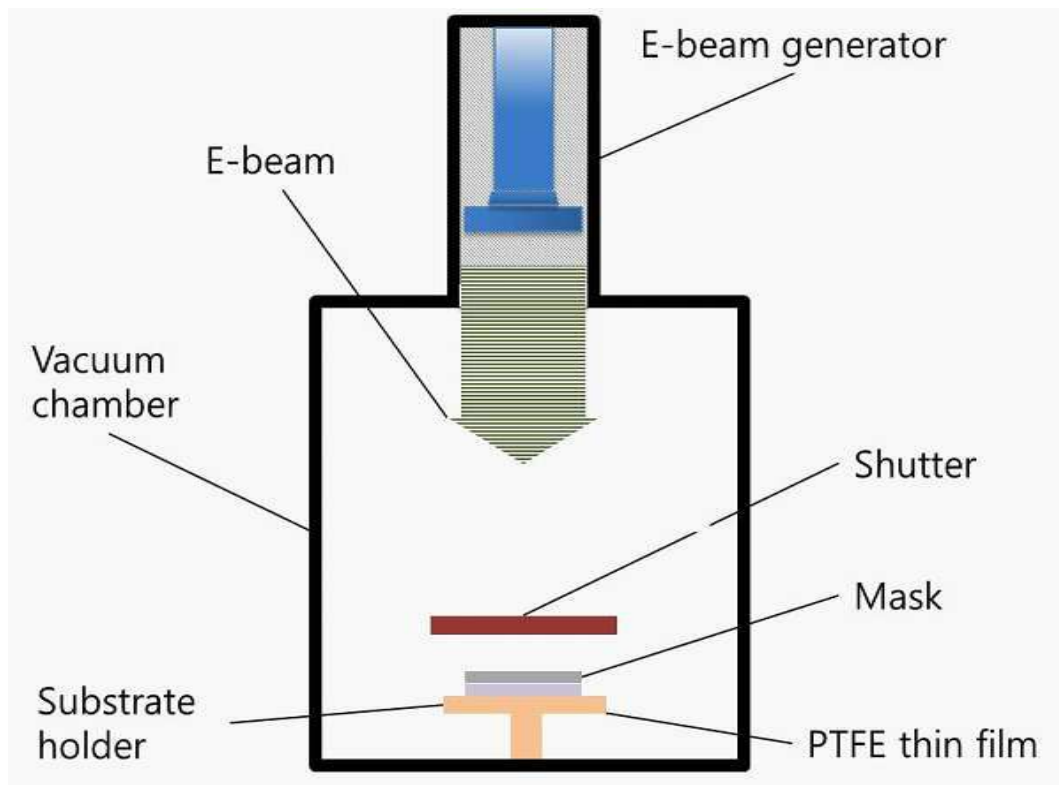
[0048] 실시예에서 얻어진 PTFE박막(전자빔이 조사된 이후)의 표면을 광학 현미경으로 관찰하였다. 도 5에 나타난 바와 같이, 전자빔에 의하여 조사된 부분과 비조사된 부분의 소수성/친수성 특성이 차이가 명확해져 물방울이 선택적으로 일정 지역에만 위치하는 점이 확인되었다.

도면

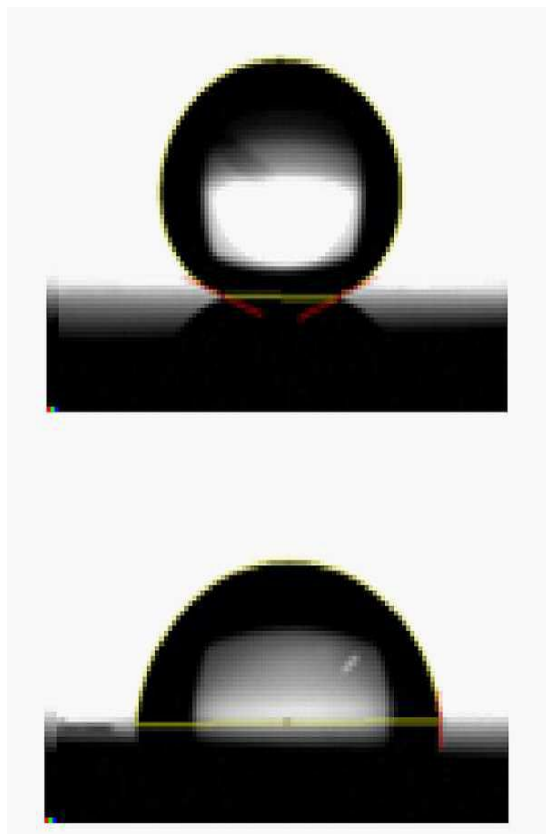
도면1



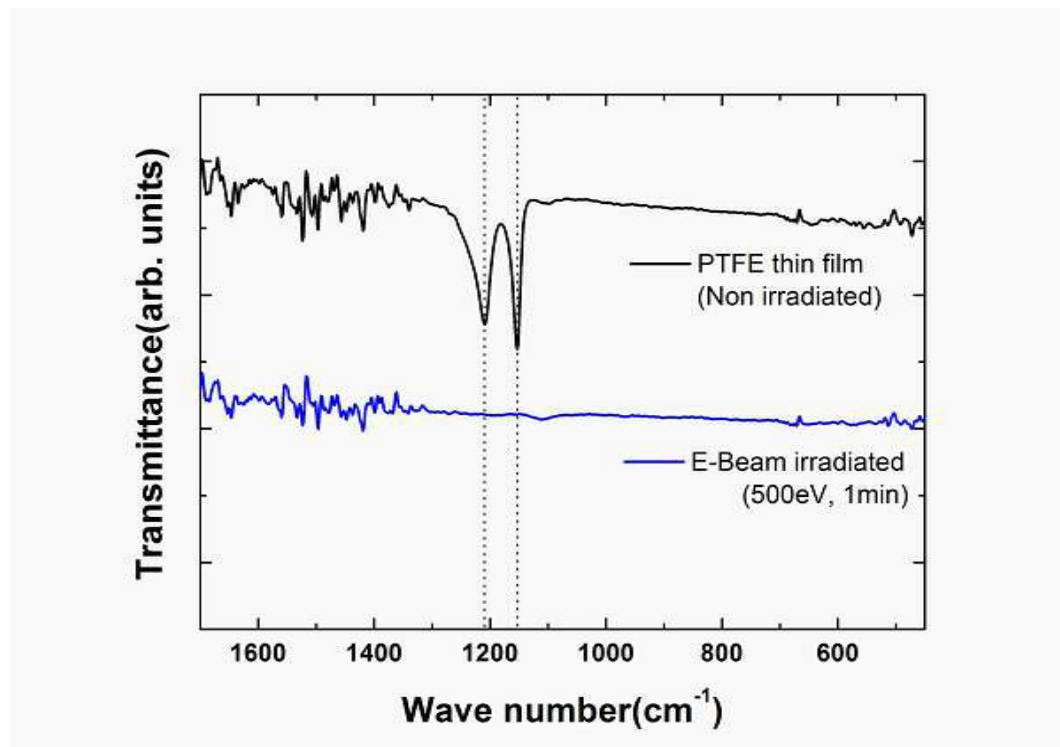
도면2



도면3



도면4



도면5

