

기상법에 의한 자기조립막 형성 방법 2 (SAMs by Vapor Deposition Method)

본고에서는 기상법에 의한 표면처리에 대한 후속으로 기상방법을 지지하는 논문들을 계속해서 소개하고자 한다.

이번에 소개할 논문은 아래와 같다.

W. Robert Ashurst, C. Carraro, R. Maboudian, W. Frey, Sensors and Actuators A 104 (2003) 213-221, Wafer level anti-stiction coatings for MEMS

내용 요약:

Introduction:

MEMS의 유용한 사용에 걸림돌 중의 하나는 Adhesion 문제이다.

이런 문제점 해결 방안중 하나가 바로 SAM coating 방법이다.

주요: hydrocarbon or fluorocarbon -based SAM이 많이 사용 되어왔다. 또한, 대부분 실험들이 trichlorosilane-based SAM 들에 의해서 행해졌다. (OTS and FDTS)

MEMS에 있어서 SAM의 기능은 다음과 같다: 원문에서 발췌...

When properly performed on microstructures, these monolayer systems have been shown to:

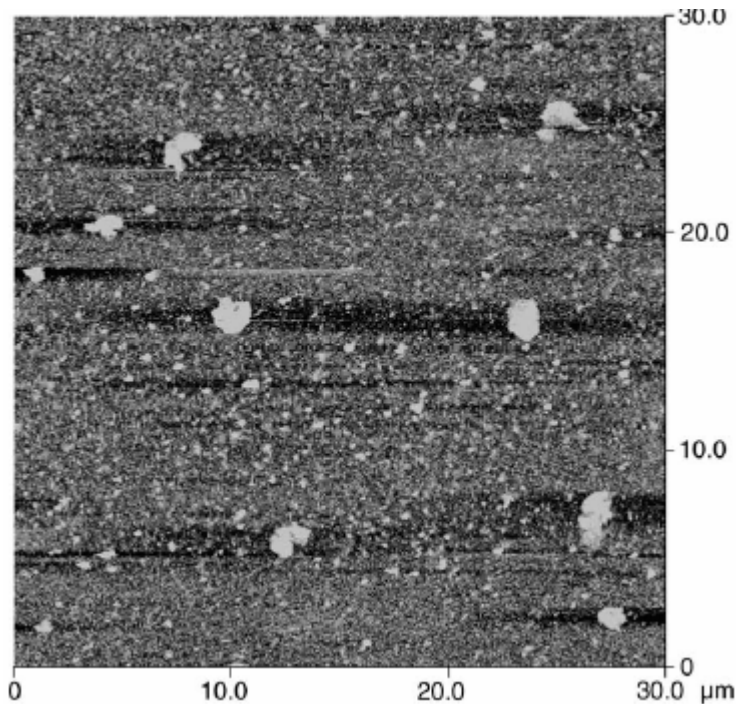
(i) eliminate release stiction; (ii) reduce in-use stiction, quantified by apparent work of adhesion, by several orders of magnitude with respect to the conventional oxidized release process; (iii) eliminate the need for large input signals (or mechanical probing) in the start-up phase in microengines; (iv) reduce friction in microengines; (v) survive some packaging environments (several monolayers are thermally stable to 400 °C in various, including oxygen

containing, environments).

여기에서 액상방법 SAM의 문제점을 요약해 보면....

1. 염소 (chlorine) 를 base로 하는 SAM 사용의 경우 가수분해(hydrolysis) 반응동안 HCl이 발생한다는 것이다. 이 HCl이 많은 경우의 MEMS 구조물등에서 금속 및 금속화합물에 치명적으로 영향을 줄 수 있다는 것이 문제다.
2. 표면반응을 위해서 표면이 산화막층 (Oxide)을 가지고 있어야 한다. 산화막은 얇지만 전기적으로 절연층이어서 디바이스 성능에 문제를 줄 수 있다.
3. Silane SAM들의 반응기들의 반응성이 좋아서 표면반응이외에 자기들끼리 반응해서 Polymerization 되어서 젤 혹은 입자를 형성하는데 이 크기는 심할 경우 마이크론이 될 수도 있다. 이것은 디바이스 제작 및 성능에 매우 위험하다. 그리고 더 위험한 것은 한번 이렇게 형성된 입자를 제거하는 것이 매우 어렵다는 것이다. 따라서 극도로 반응을 조심해서 조작해야 해야 한다. 특히 물의 양 조절이 중요하다. 물기를 최대한 없애는 것이 중요하다. SAM 용액이 물기에 민감하므로 사용하기 바로 직전에 투입되어야 하며 사용한후에는 폐기하여야 한다. 폐기물 문제도 고려.

극단적인 경우의 입자 형성문제를 아래 AFM 그림과 같다. (OTS coated Si wafer)



기상법 (Vapor SAM coating)

-유기 용매가 필요없다.

- 주로 octadecyl trichlorosilane (OTS) 와 tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrichlorosilane ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, FOTS)

등 trichlorosilane 많이 사용되어졌다.

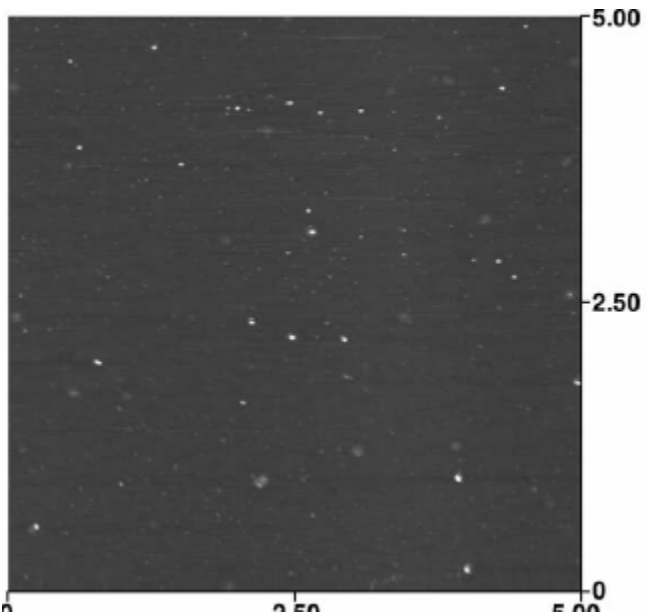
저자들이 사용한 것은 dimethyldichlorosilane ($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, DDMS)로 물질의 특성이 OTS와 FOTS이 3개의 Cl을 가지고 있는데 비해 2개의 Cl- 원자를 가지고 있는 점이 다르다. 이런점에서 반응한번시에 HCl 이 2개가 나온다. 그래서 polymerization 확률이 아무래도 trichlorosilane에 비해 낮다는 장점이 있다.

특이한 점 중에 하나는 OTS가 열안정성이 약 200 °C 이상에서 손상된다는 문제점이 있는데 DDMS는 400 °C 까지 안정하다는 잇점이 가장 큰 장점 중에 하나다.

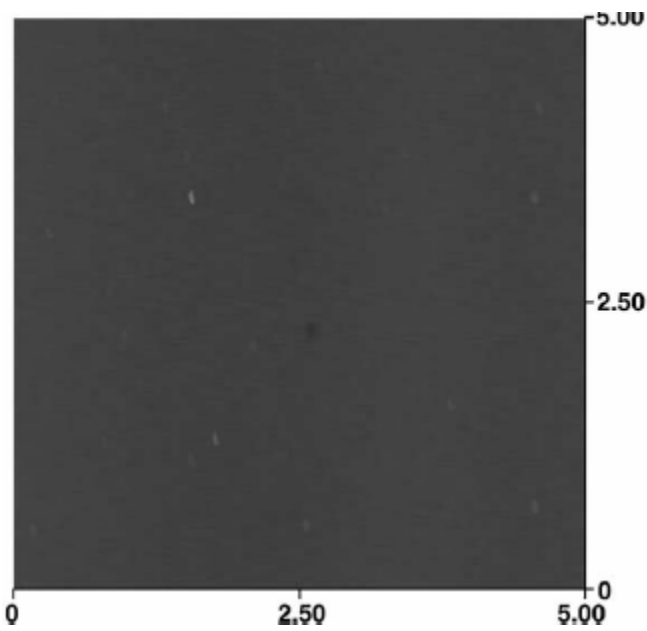
실험방법:

- 1) 진공펌프가 달려있는 챔버와 증류수와 DDMS (99%)를 각각 담고 있는 용기가 밸브에 의해서 연결되어 있다. 표면처리 샘플은 웨이퍼(100) 을 처음에 아세톤 세척하고 나서 UVO 15 분 처리를 한다. 이것을 HF에서 10분처리하고 UVO 15 분 처리를 한다. 또 다른 MEMS 샘플을 HF과 HCl 혼합물에서 90분 처리하여준다. 이것을 다시 PH가 7이 될때까지 충분히 씻어주고 나서 IPA로 씻어준다. (IPA dry). 최종적으로 반응기내부에 넣어준다.
- 2) 펌프를 이용해서 10 mTorr 이하 압력까지 진공을 잡아준다.
- 3) 산소를 챔버가 300mTorr 가 되도록 주입하고 나서 Plasma를 사용해서 챔버를 세정하면서 산소를 water vapor를 주입해서 500 mTorr가 되도록 해준다. Water plasma는 표면 -OH를 형성시키는 역할을 한다. 전체 시간은 15분
- 4) Water gas 5 Torr가 될때까지 주입하고 다시 1-1.3 Torr가 될때까지 진공펌프로 뽑아낸다.
- 5) 마지막으로 DDMS 를 전체 압력이 2.5-3 Torr 가 되도록 넣어주고나서 반응을 15분 시킨다.
- 6) 챔버를 진공펌프로 evacuated 시키고 질소를 이용해서 vent 한다.

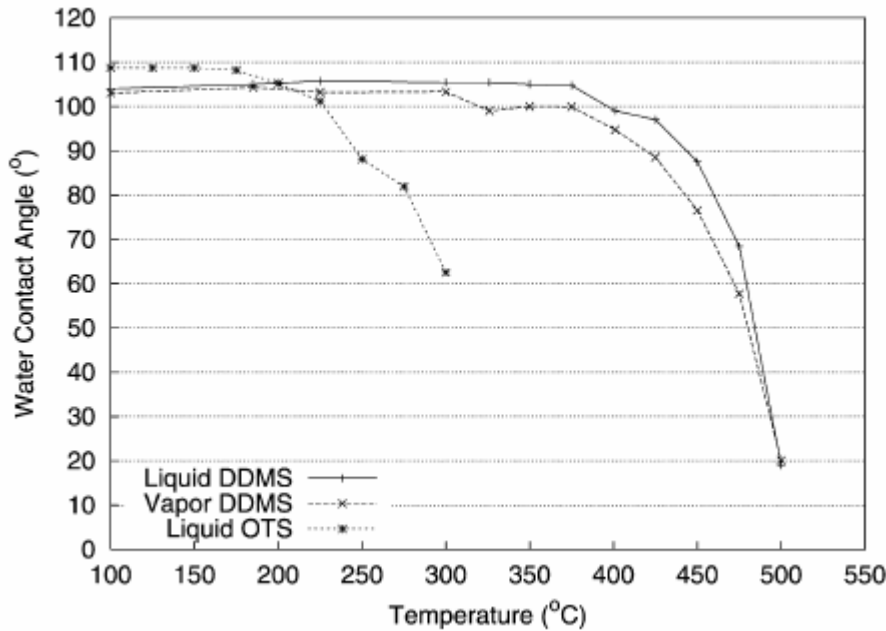
결과: 액상법보다는 기상법이 표면이 깨끗하다.



액상법으로 DDMS 처리한 웨이퍼의 AFM image



기상법으로 DDMS 처리한 웨이퍼의 AFM image



저온에서 물의 접촉각은 OTS의 경우가 DDMS 보다 높다. 하지만 온도 안정성은 그림에서 보듯이 200 도의 경우 OTS 는 안정성에 문제가 생기지만 DDMS는 400도 까지 열적 안정성이 보인다.

관련 최근 논문 한편을 더 소개하면,

Gun-Young Jung, Zhiyong Li, Wei Wu, Yong Chen, Deirdre L. Olynick, Shih-Yuan Wang, William M. Tong, and R. Stanley Willias

Langmuir 2005, 21, 1158-1161, Vapor-Phase Self-Assembled Monolayer for Improved Mold Release in Nanoimprint Lithography

저자들이 사용한 시약은 다음과 같다.

Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrichlorosilane ($\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_5\text{(CH}_2\text{)}_2\text{SiCl}_3$)

실험방법:

- 1) 표면이 -OH group 처리가 된 시료를 유리 챔버에 넣고 진공을 10^{-3} Torr 까지 뽑아준다.
- 2) 다음에 펌퍼 밸브를 close 해서

챔버를 isolate 시킨다. 3) releasing SAM을 needle valve를 통해서 주입한다. 이때의 시약의 온도는 80도로 유지하고 전체 챔버의 압력은 0.3 Torr로 유지한다. 4) 10분후에 releasing agent가 들어오는 valve 를 잠그고 water vapor가 들어올수 있도록 설계된 또다른 needle valve를 이용해서 water vapor를 주입한다. 5) 전체 압력이 0.8 Torr로 유지한채 이 상태에서 10분동안 반응시킨다. 6) 반응이 끝나면 진공펌프를 이용해서 내용물을 evacuation 시킨다. 이 과정을 두번 반복하고 나서 최종적으로 깨끗한 HFE 용매로 초음파 세정을 해주면 모든 반응이 끝난다.

실험결과:

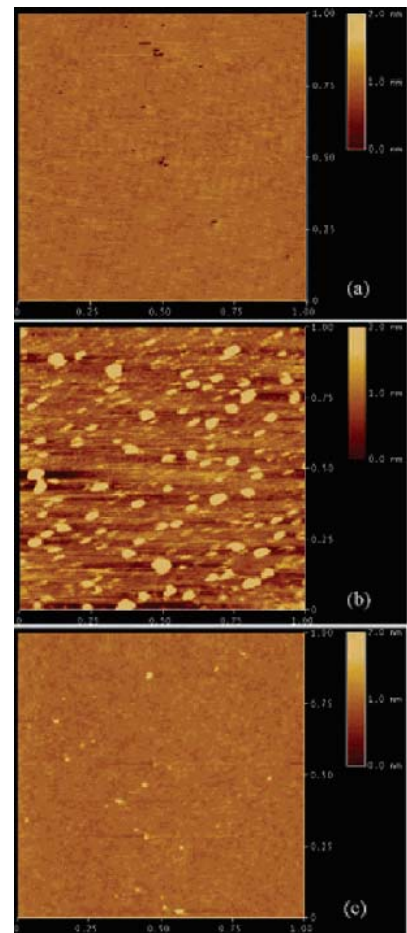
- (a) 는 Bare wafer
- (b) 는 Liquid SAM
- (c) 는 Vapor SAM

기상방법이 깨끗한 표면을 가지는 것을 확인할 수 있다.

임프린트 결과도 같은 경향을 볼 수 있다. 다음 페이지 그림 a)는 액상방법에 의한 SAM을 이용해서 임프린트 후 결과이다. 이에 비해 기상법에 의해 처리한 샘플을 이용한 b)의 경우 훨씬 깨끗한 임프린트 패턴을 얻을 수 있다.

열 안정성은 접촉각의 경우 300도 까지 변화없다고 보고하고 있다.

여기서 water vapor가 반응에 중요한 영향을 미치며 (일반적으로 거의 없는 경우가 좋다고 알려져 있지만) 아주



소량 들어갈 경우에 접촉각이 오히려 증가하며 실험을 같은 챔버에서 2번 정도 하는 것이 SAM의 pinhole과 같은 defect를 막아주고 SAM film의 denser 하게 만들어 줄 수 있다는 면에서 훨씬 좋은 영향을 준다고 보고 하고 있다. (2번 실험할 경우, 필름의 두께는 약 0.94nm, 접촉각은 112 도)

