

PET 기질의 전처리효과가 상온 ECR 화학증착법에 의해 증착된 구리박막의 계면접착력에 미치는 영향

현진^{***} · 전범주^{**} · 변동진^{*} · 이증기^{**†}

*고려대학교 재료공학과

**한국과학기술연구원 나노환경연구센터

Effects of Pretreatments of PET Substrate on the Adhesion of Copper Films Prepared by a Room Temperature ECR-MOCVD Method

Jin Hyun^{***}, Bupju Jeon^{**}, Dongjin Byun^{*} and Joongkee Lee^{**†}

*Dept. of Materials Science & Engineering, Korea University

**Eco-nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(2003년 12월 24일 받음, 2004년 3월 8일 최종수정본 받음)

Abstract Effects of various pretreatments on the adhesion of copper-coated polymer films were investigated. Copper-coated polymer films were prepared by an electron cyclotron resonance-metal organic chemical vapor deposition (ECR-MOCVD) coupled with a DC bias system at room temperature. PET (polyethylene terephthalate) film was employed as a substrate material and it was pretreated by industrially feasible methods such as chromic acid, sand-blasting, oxygen plasma and ion-implantation treatment. Surface characterization of the copper-coated polymer film was carried out by AFM (Atomic Force Microscopy) and FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy). Surface energy was calculated by based on the value of the contact angle measured. The adhesion of copper/PET films was determined by a pull-off test according to ASTM D-5179. It was found that suitable pretreatment of the PET substrate was required for obtaining good adhesion property between copper films and the substrate. In this study the highest adhesion was observed in sand-blasting, and then followed by those of acid and oxygen plasma treatment. However, the effect of surface energy was insignificant in our experimental range. This is probably due to compensating the difference in surface energy from various pretreatments by exposing substrate to ECR plasma for 5 min or longer at the early stage of the copper deposition. Therefore, it can be concluded that surface roughness of the polymer substrate plays an important role to determine the adhesion of copper-coated polymer for the deposition of copper by ECR-MOCVD.

Key words copper-coated polymer film, ECR-MOCVD, adhesion, pretreatment

1. 서 론

현재 여러 산업 분야에서 플라스틱과 같은 고분자나 복합재료의 금속 박막 코팅 분야에 대한 관심은 넓은 응용 분야, 경제성 등의 여러 가지 장점으로 인해 꾸준히 증가하고 있다. 그 대표적인 응용 분야로 패키징, 전자파 차폐, 유기 EL (Electroluminescence), 반도체 소자, 자동차 산업 등을 들 수 있다.¹⁾ 하지만 고분자의 경우 낮은 표면 에너지로 인해 만족할만한 수준의 금속 박막과의 접착력을 갖지 못하였다. 따라서 박막 증착이나 후공정에서 소재를 가공할 때 또는 제품을 완성한 후 사용시에 박막과 기판 사이의 계면 접착력이 약해서 박막과 기판이 분리되는 현상이 나타나는 경우가 발생한다. 이

렇게 박막의 접착력은 제품의 수명, 신뢰도에 큰 영향을 미치므로 박막 소재의 개발시 반드시 고려해야 하는 중요한 요인이며, 금속/고분자 계면의 성질에 관한 연구는 계면의 화학적 성질에 관한 조절과 접착력 향상을 위하여 매우 중요하다.²⁾ 일반적으로 막접착력은 화학 결합, 계면 morphology 그리고 내부 스트레스 등에 의해 크게 의존한다. 이러한 금속/고분자 계면의 접착력을 향상시키기 위하여 코로나 플라즈마 처리, rf 이온 implantation, 화학 처리 등이 사용되어 왔었다.^{1,3,4)}

고분자 표면에 전도성을 갖는 금속 코팅 중 구리는 높은 전도성, 경제성 때문에 많이 사용되고 있으나, 많은 고분자 기질에 대한 접착력의 향상이 문제로 대두되어 왔다.⁵⁾ 따라서 공업적으로 많이 사용되는 화학적, 기계적 전처리, 산소 플라즈마 전처리를 통해 고분자 표면을 개질하여 계면 접착력을 향상시키고 있다.⁶⁻⁸⁾ 일반적으로 전

†E-Mail : leejk@kist.re.kr

처리는 폴리머 표면의 조성을 바꾸어 가교결합을 형성시켜 기계적 성질을 향상시키거나 금속과 결합할 수 있는 chemical site 를 형성하고, 표면 자유에너지를 증가시키거나 거칠기와 같은 폴리머의 표면 형상을 변화시킨다고 알려져 있다.

일반적으로 금속/고분자 계면에서의 화학반응은 Me-O-폴리머 결합과 Me-C-폴리머 결합이 주된 반응으로 알려져 있으며 Cu-C-O, Cu-O-C 형태의 결합은 전처리에 의해 고분자 표면에 carbonyl(C=O)기와 carboxyl(O-C=O)기를 형성한 후 단단한 carbon 층을 형성하여 기질과 증착막 사이의 접착력을 향상시킨다고 알려져 있다.⁹⁾ Burkstrand는 여러 종류의 금속/폴리머 계면을 XPS를 이용하여 계면 반응 및 접착강도를 조사하였다. 그 결과 oxygen을 포함한 폴리머 위의 금속 박막이 oxygen을 포함하지 않은 폴리머 위의 금속박막보다 접착강도가 우수하였다.^{9,10)} 이는 계면에서 Me-O-폴리머 complex 형성에 기인한다고 하였다. 또한 박막 증착전에 폴리머 기판을 산소 플라즈마 처리를 해주면 금속/폴리머 계면의 활성화를 촉진시켜 접착력을 향상시킨다고 보고한바 있다.

Chou and Tang¹¹⁾은 폴리이미드 위에 evaporation 방법으로 Cr, Ni, Cu, Ag 박막을 증착시켜 계면반응을 in-situ XPS를 이용하여 조사하였다. 그 결과, Cr, Ni의 경우는 Me-O-폴리이미드 결합을 확인할 수 있었으나, Cu 및 Ag에 대해서는 이런 결합이 없음을 밝혀냈다.

현재 고분자 기판의 금속 박막 증착 기술에 대해 많은 연구가 진행중에 있으며, 가장 많이 이용되는 기술로는 전기 도금, 무전해 도금 등의 도금법과 물리적 증착법, 화학적 증착법을 들 수 있다.¹²⁻¹⁶⁾ 그러나 도금의 경우 화학약품으로 인해 고분자 자체의 물성 변화를 야기할 수 있으며, 또한 복잡한 공정과 환경오염 등의 문제점을 가지고 있다. 스퍼터를 이용한 물리적 증착법은 고분자의 물성은 유지할 수 있으나, 고분자 기질의 표면과 증착된 금속막의 계면이 물리적으로 결합되어 있어 접착력이 약하고, 금속막의 두께가 증가할 경우 crack 이 형성되는 단점을 지니고 있다. 화학적 증착법인 MOCVD (metal-organic chemical vapor deposition) 법은 고분자 표면에 많은 활성화 에너지를 필요로 할 뿐만 아니라 유기금속 전구체를 분해하는데 있어서 높은 열에너지를 필요로 하므로 기질이 손상되어 고분자 자체의 물성을 유지하기 어렵기 때문에 막의 형성이 불가능한 것으로 알려져 고분자 기판 위에 금속막을 제조하는데에는 거의 시도되어지지 않았다.

따라서 본 논문에서는 반응가스가 고밀도 플라즈마 상태로 존재하여 증착반응에 필요한 양이온을 선택적으로 기질 주변에 가속, 농축시킬 수 있는 (-)DC bias가 인가된 ECR-MOCVD를 이용하여 상온에서 PET 고분자 기질에 금속막을 증착하고, 산소 플라즈마, ion-implantation, sand-blasting, chromic acid 처리와 같은 물리·화학적 전처리에 따른 표면 조도와 표면 에너지의 변화가 구리/PET 계면의 접착력 변화에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료 전처리

전처리에 따른 표면 조도와 활성화된 표면에너지의 증가가 접착력의 변화에 미치는 영향을 조사하기 위해 전처리하지 않은 PET 기판(두께 0.1 mm)과 표면을 활성화시키기 위해 화학적 처리인 산소 플라즈마 전처리, 크롬산 처리, ion-implantation 처리, 물리적처리인 샌드블러스팅 처리한 PET 기판상에 같은 공정 조건에서 ECR-MOCVD에 의해 구리 박막의 증착이 이루어졌다. 산소 플라즈마 처리는 PET 필름을 불소수지 재질로된 roller (직경 11cm × 폭 17 cm)에 부착한 후 5 rpm으로 회전시키면서 유량, 마이크로웨이브 세기, 상/하단 전자석 세기, 공정 압력 그리고 기판위에 설치된 전극에 가해지는 음전압 값을 각각 30 sccm, 700 W, 170/120 A, 25 mTorr, (-)1.5 kV의 공정 조건으로 30분간 수행하였다. 산 처리를 위한 시약으로써 크롬산 용액은 물 720 ml에 20 vol% 황산 190 ml와 CrO₃ 360 g를 혼합하여 만들었다. 중화액은 물 500 ml에 35% 염산 25 ml을 혼합하여 만들었다. 산처리 순서로 먼저 PET 를 65~75°C의 크롬산 용액에서 0~90분 동안 15분 간격으로 교반하며 처리한 후 표면조도의 변화가 접착력에 미치는 영향을 확인하고 접착력이 가장 우수한 60분 동안 산처리한 시료를 선택하였다. 산용액에서 꺼낸 시료는 증류수로 세정 후, 중화액에 담가서 25°C에서 2분간 처리하였다. 중화가 끝난 시료는 증류수로 세정 후 상온에서 건조되었다.¹⁾ Ion-implantation 처리는 Ar 유량을 25 sccm으로 고정하고 6.0 × 10⁻⁴ Torr의 압력에서 (-)DC bias voltage, rf power로 각각 20 kV, 300 W로 처리하였다. Ion-implantation 처리의 경우 (-) DC bias voltage와 rf power가 높은 경우 높은 에너지를 갖는 이온들의 가속으로 PET 표면이 검게 탄화되면서 물성변화가 일어나 접착력에 미치는 영향을 최소화하기위해 본 실험조건을 선정하였다.

2.2. 구리 박막 증착

ECR 상온화학증착법에 의해 PET 기판 상에 구리 박막이 증착되었다. 구리의 화학 증착을 위한 유기금속전구체로서, Cu(hfac)₂, (1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione) Cu(II) (UP Chemical Co. Ltd.)이 사용되었다. 산소플라즈마 전처리와 구리박막의 증착을 위해 사용된 ECR반응기는 microwave power의 최대출력이 1 kW(Astex S-1000)이고, 875 Gauss의 자기장 형성을 위해 전류가 각각 180A, 125A인 전자석이 ECR영역 상단과 하단에 설치되어 있으며 반사파의 조절을 위해 3개의 stub tuner로 구성되어 있다. 반응기내 초기압력을 10⁻⁴~10⁻⁵Torr로 유지하기 위해 Turbomolecular pump(Balzers TPH 510), roots blower (Balzers WKP 250A)와 rotary pump가 순차적으로 연결되어 있으며, 반응기내 압력은 측정범위가 760 Torr~0.6 mTorr인 Pirani gauge와 0.4 mTorr~4 × 10⁶

mTorr인 Penning gauge가 사용되었다. 구리 박막 증착과 산소 플라즈마 전처리를 위해 사용된 ECR-CVD 장비의 schematic diagram은 Fig. 1과 같다. 반응기 내부의 초기 진공도는 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr로 유지시키고 유기금속 전구체의 운반 기체로 Ar, 플라즈마 생성을 위한 기체로 H₂를 각각 75, 25 sccm을 bubbler와 반응기 안으로 흘려주어 20 mTorr의 공정 압력에서 구리 박막을 제조하였다. 상온에서 플라즈마 중합에 필요한 플라즈마 양 이온들을 효율적으로 고분자 기관위에 유도, 가속시키기 위해 0~2.0 kV 까지 변화시킬 수 있는 pulse 형 DC bias 장비를 제작, 설치하였고, 기관 주위의 전극을 통해 bias voltage가 인가되게 하였다. 구리 박막의 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

2.3. 표면 분석

증착된 구리 박막의 표면 형상과 증착두께를 확인하기 위해 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi S-4200)으로 분석하였으며 시료 표면의 거칠기(Surface roughness)의 변화를 알아보기 위해 AFM (Atomic Force Microscopy, Park Scientific Instrument)을 이용하였다. 전처리 후의 PET 기관의 표면에너지 변화를 측정하기 위해 contact angle measurement(Titan

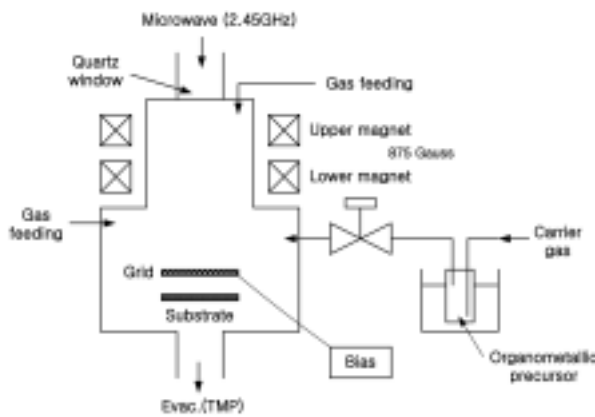


Fig. 1. Schematic diagram of ECR-MOCVD.

Table 1. Experimental conditions for ECR-MOCVD

Base pressure	$10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr
Processing pressure	1.5×10^{-2} Torr
Bubbler pressure	200 Torr
Processing temperature	Room temperature
Bubbler temperature	110 °C
Plasma gas flow rate	25 sccm (H ₂)
Carrier gas flow rate	75 sccm (Ar)
Microwave power	700 W
Upper magnet current	170 A
Lower magnet current	120 A
(-) DC bias	1500 V
Deposition time	1 hour

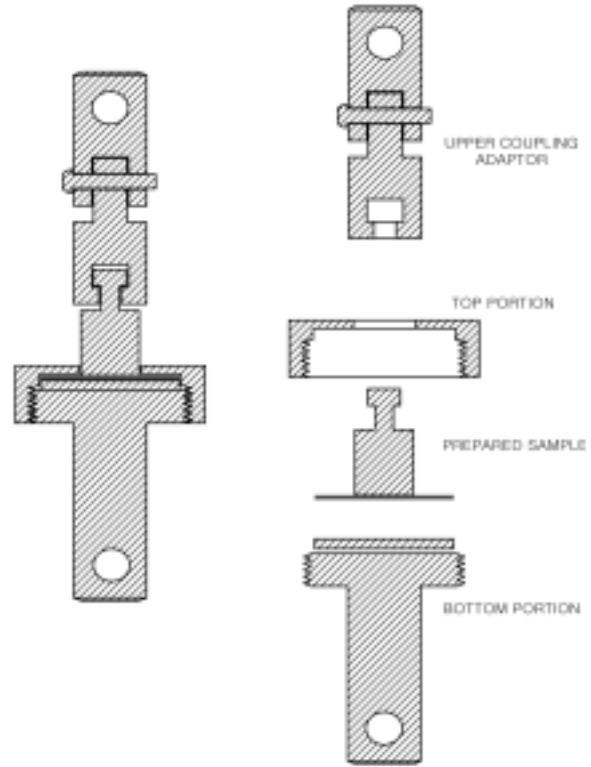


Fig. 2. Schematic diagram of stud for a pull-off test.

Tool Supply)를 실시하였다. 표면에너지를 구하기 위해 Deionized water와 ethylene glycol을 사용하여 droplet이 PET 기관위에서 이루는 contact angle을 측정한 후 Owens-Wendt 식으로 계산하였다. 제조된 시료의 접착력에 대한 정성 분석을 위해 증착된 시편을 1 mm 간격으로 표면을 scratch한 후 ASTM D-3359 규격에 따라 tape test를 실시하였고, ASTM D-5179 규격에 따른 pull-off test를 통해 정량 분석을 실시하였다. Pull-off test를 위해 Fig. 2에서와 같은 지름 6 mm인 Aluminum재질의 stud를 제작하여 금속접착용 에폭시 수지(Alteco F-05)로 시료 표면과 접착한 다음 대기 중에서 1시간 동안 경화시킨 후 시편을 만능재료시험기인 Instron(Model 4201)을 사용하여 50 kg의 load cell로 5 mm/min의 pull-off 속도로 최대점인 breaking point의 값으로부터 PET 기관과 구리 박막의 접착력을 측정하였으며 한 시료당 20~30회 측정하여 PET와 Cu 증착 층의 파단면이 1/2 이상 떨어진 시료의 data를 산술평균하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면 형상

Fig. 3은 전처리를 하지 않은 PET와 산소 플라즈마 처리, 크롬산 처리, 샌드블라스팅, ion-implantation 처리한 시료의 표면 morphology를 나타내고 있는 10만배 배율의 SEM 사진이다. 전처리를 하지 않은 PET 표면에 비해 산소 플라즈마 처리한 PET 표면은 ECR플라즈마의 높은 에너지에 의한 가교반응으로 표면상태의 윤곽이 뚜

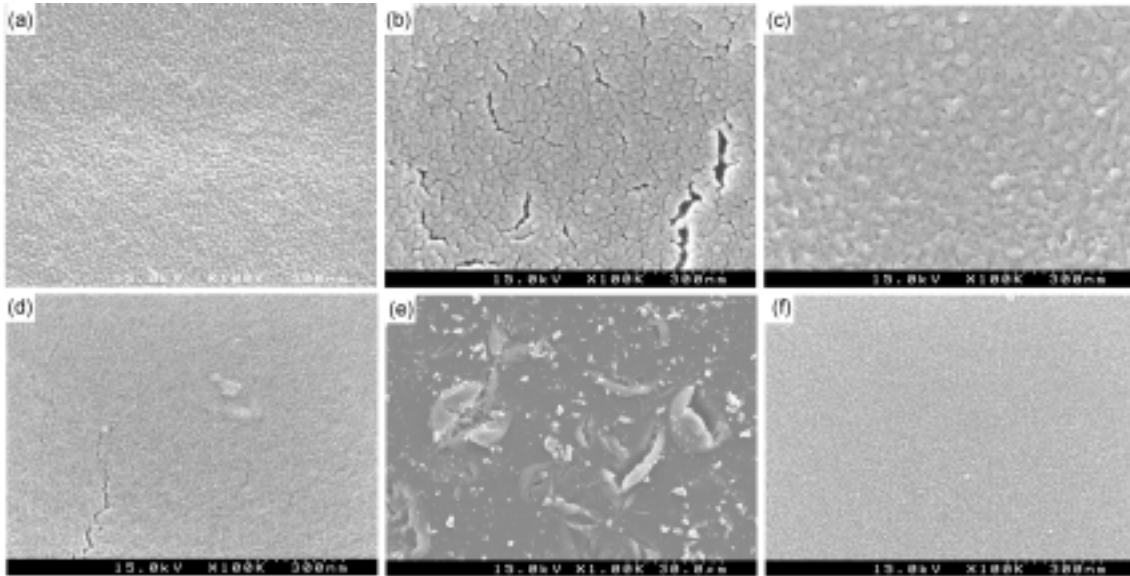


Fig. 3. SEM micrographs(100k) of PET films pretreated by various methods. (a): no pretreatment, (b): O₂ plasma pretreatment, (c): acid pretreatment, (d): sandblasting, (e): sandblasting(1.00 k), (f): ion-implantation.

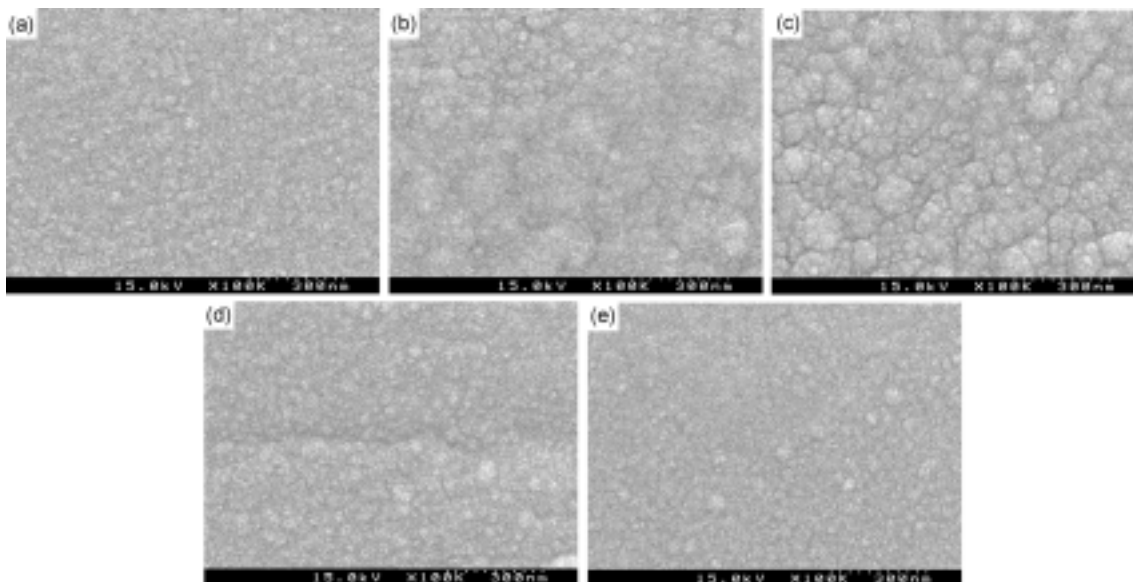


Fig. 4. SEM micrographs of copper-coated PET films. (a): no pretreatment, (b): O₂ plasma pretreatment, (c): acid pretreatment, (d): sandblasting, (e): ion-implantation.

릿해지는 것을 확인할 수 있으며 crack의 형성은 10만 배율로 확대 분석한 SEM 측정과정에 형성되었다. 산처리의 경우는 표면이 많이 에칭되고 일부 hole이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Fig. 3(d)는 샌드블러스팅 처리한 시료 표면으로 전처리하지 않은 PET와 비교해 비슷해 보이나 이는 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 의 아주 작은 면적을 나타낸 표면형상으로 전처리된 내부 또는 주변의 morphology일 수도 있다. Fig. 3(e)에서 보여지듯이 1000배의 배율로 측정할 경우 표면이 매우 거칠고 불균일하게 에칭이 일어났음을 나타내고 있다. Ion-implantation 시료의 표면 SEM 사진인 Fig. 3(f)는 전처리하지 않은 PET 시료의 표면보다 더욱 미세하고 균일한 형상을 나타내고 있다.

따라서 전처리하지 않은 PET 시료와 전처리한 시료들의 표면을 비교함으로써 산소 플라즈마, 산처리, 샌드블러스팅 전처리를 시행하였을 경우에 표면 입자들의 경계가 더욱 뚜렷해지고 표면이 거칠어지는 에칭 효과를 얻을 수 있었다. 반면에 ion-implantation의 경우 전처리하지 않은 PET 시료보다 더욱 미세하고 조밀한 표면을 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 전처리를 하지 않은 PET와 산소 플라즈마 처리, 크롬산 처리, 샌드블러스팅, ion-implantation 처리한 PET 기판위에 구리 박막이 증착된 후의 SEM 사진으로 10만배의 배율로 측정되었다. 전처리를 하지 않은 PET와 각각의 전처리 기판위에 증착된 구리 박막의 표

면은 Fig. 3의 구리 박막 증착전의 전처리만 시행한 PET 기관들의 표면 형상과 유사한 경향을 나타내었다. 전처리하지 않은 기관위에 제조된 구리 박막에 비해 전처리한 기관위에 증착된 박막의 입자들은 전처리 방법에 따라 경계가 뚜렷이 구분될 정도로 크기가 커졌음을 알 수 있다. 샌드블러스팅의 경우는 PET와 큰 차이가 없는 것으로 보아 Fig. 3과 같이 전처리가 이루어지지 않은 부분에 증착된 구리 박막이라고 생각할 수 있고, ion-implantation의 경우 전처리하지 않은 PET 경우와 비슷함을 확인할 수 있었다. 따라서 증착된 구리 박막 표면 형상은 전처리 조건에 따른 기관의 표면 형상에 크게 영향을 받음을 확인할 수 있다.

3.2. 표면 거칠기

Fig. 5는 AFM 분석에서 수직방향의 높이 차의 분포로부터 구한 각 시료들의 rms(root mean square) roughness를 나타낸 것이다. Scan size $5 \times 5 \mu\text{m}$ 로 분석이 이루어졌으며 전처리에 따른 PET 시료의 rms roughness 변화를 Fig. 5(a)에 나타내었다. 각각의 전처리를 시행함에 따라 ion-implantation 전처리한 시료를 제외한 모든 시료의 rms roughness가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 샌드블러스팅 시료의 경우는 SEM 결과와 마찬가지로 표면의 불균일한 전처리로 인한 측정부위의 의존성 때문이라고 생각된다. 따라서 Fig. 5(a)의 결과는 전처리

가 제대로 이루어지지 않은 부위의 분석 결과라 생각되며, 전처리가 비교적 많이 이루어진 부위의 재측정 결과 다른 시료들에 비해 1차수 정도 높은 값을 나타내는 것을 확인하였다. Ion-implantation 시료의 경우 전처리하지 않은 PET 보다도 더 낮은 rms roughness를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 SEM 분석 결과와도 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 Ion-implantation된 시료의 표면조도가 낮은 값은 높은 에너지를 갖은 이온과 표면의 충돌로 표면의 기교결합으로 사료된다.

Fig. 5(b)는 전처리를 하지 않은 PET와 각각의 전처리를 시행한 후의 PET 기관위에 구리 박막이 증착된 후에 측정한 rms roughness를 나타낸 것이다. 이 결과는 Fig. 5(a)의 결과와 거의 같은 경향을 보임을 확인할 수 있고, 샌드 블러스팅 처리의 경우 증착 전후에 rms roughness가 거의 비슷한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 산소 플라즈마 전처리와 산처리의 경우 박막 증착 후 rms roughness가 감소하는 반면, 전처리를 하지 않은 PET와 ion-implantation 시료의 경우 rms roughness가 증가하는 결과를 볼 수 있다. 이는 산소 플라즈마 전처리와 산처리한 PET 기관의 경우 상대적으로 거친 표면에서의 구리 이온들의 증착과 표면 확산으로 표면 roughness가 점차 상쇄되기 때문이라 생각된다. 반대로 상대적으로 낮은 roughness를 보이는 전처리하지 않은 PET와 ion-implantation 시료의 경우 구리 이온들의 핵 생성 및 성장 과정을 통해 증착 전 표면 roughness보다 다소 증가된 것으로 보이며 이는 증착 전후에 측정된 SEM 표면 morphology 측정결과와 Fig. 6(a), (b)의 비교결과에서 확인할 수 있다.

Fig. 6은 AFM으로 측정된 전처리를 하지 않은 PET와 각각의 전처리를 시행한 후의 PET 기관의 거칠기를 보여주는 3차원 그림이다. Fig. 6(b),(c)의 산소 플라즈마 전처리와 산처리의 경우 표면 거칠기가 증가한 반면에 Fig. 6(e)의 ion-implantation 시료의 경우 전처리전 PET시료의 표면 거칠기보다 오히려 감소한 것을 확인할 수 있다. 즉, Fig. 3의 표면 SEM 결과와 같은 경향을 보임을 알 수 있다. Fig. 6(d)의 샌드블러스팅 처리한 시료의 경우는 표면에서 충돌하는 sand입자가 크고 표면에 충돌하여 발생한 morphology 변화의 폭이 커서 다른 시료에 비해 매우 거친 topography를 나타내고 있다.

Fig. 7은 전처리를 하지 않은 PET와 각각의 전처리를 시행한 후의 PET 기관위에 구리 박막이 증착된 후의 표면 거칠기를 보여주는 3차원 그림이다. 이는 SEM 결과와 같은 경향성을 보이고 있음을 알 수 있다. 이 경우도 박막 증착전의 표면의 상태가 증착 후 박막의 표면 형상에 큰 영향을 준다는 사실을 나타낸다.

3.3. 표면 에너지 측정

PET 기관의 표면 에너지가 각 전처리 후에 어떠한 변화를 나타내는지 알아보기 위하여 contact angle mea-

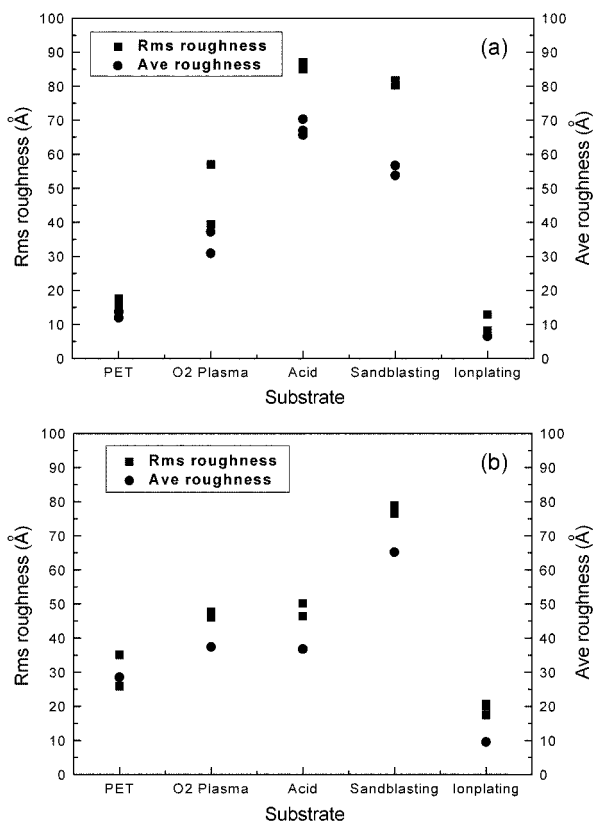


Fig. 5. Rms roughness of samples for (a) pretreated with various methods, (b) deposited on pretreated substrates prepared by ECR-MOCVD.

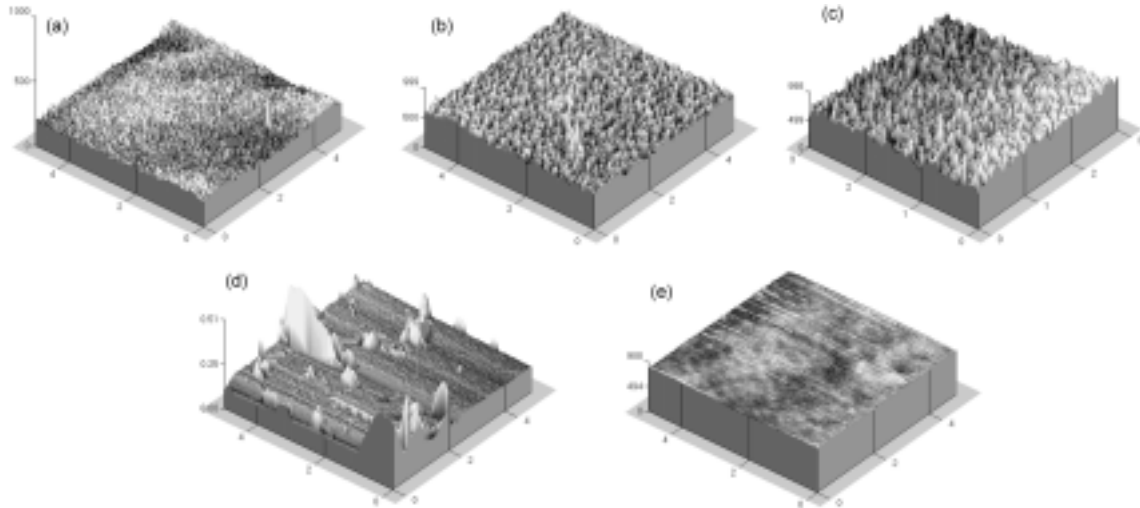


Fig. 6. AFM topographs of pretreated PET films. (a): no pretreatment, (b): O_2 plasma pretreatment, (c): acid pretreatment, (d): sandblasting, (e): ion-implantation.

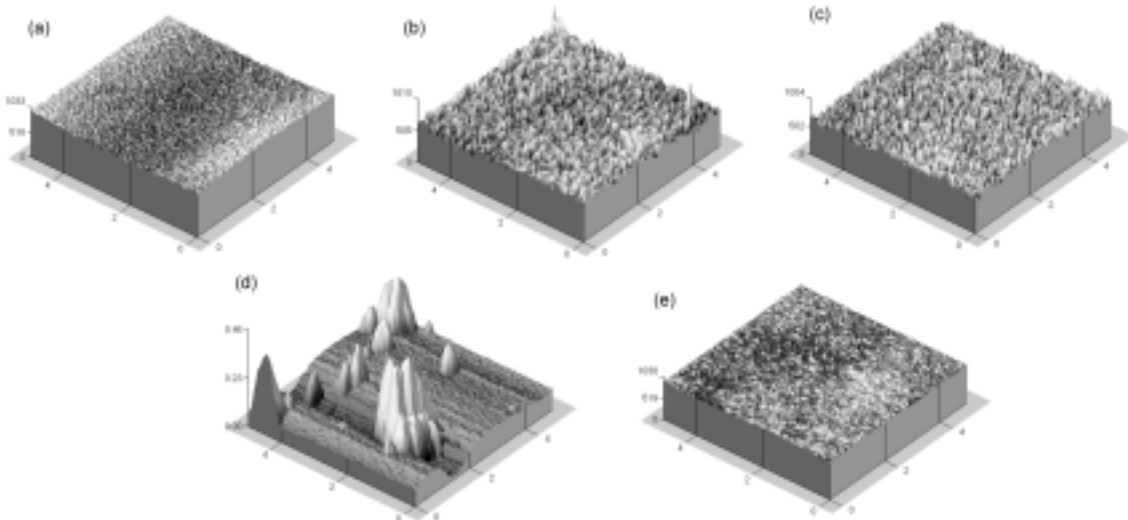


Fig. 7. AFM topographs of copper-coated PET films. (a): no pretreatment, (b): O_2 plasma pretreatment, (c): acid pretreatment, (d): sandblasting, (e): ion-implantation.

surement 를 시행하였다. Deionized water 와 ethylene glycol droplet 이 PET 기판위에서 이루는 contact angle 을 측정 한 후 Owens-Wendt 식에 의해 표면 에너지를 구하였다.^{17,18} 전처리에 따른 contact angle 과 표면 에너지의 변화를 Fig. 8 과 Fig. 9 에 각각 나타내었다. Fig. 8 에서 알 수 있듯이 두 용액 모두에서 같은 경향을 보이고 있으며, PET 표면의 전처리 후에 확연한 contact angle 의 변화를 나타내었다. 샌드블라스팅 처리한 시료의 경우 산소플라즈마 처리한 PET 의 측정값과 거의 비슷한 수치를 나타내었다. 마찬가지로 Fig. 9 에서도 전처리에 따라 표면 에너지의 확연한 변화를 관찰할 수 있었다. 이는 전처리로 인해 표면 거칠기의 변화와 PET 표면이 활성화되었다는 사실을 나타내는 것이다. 샌드블라스팅 처리의 경우 산소플라즈마처리한 PET 와 비교해볼 때 contact angle 과 표면 에너지 모두 큰 차이는 없었다

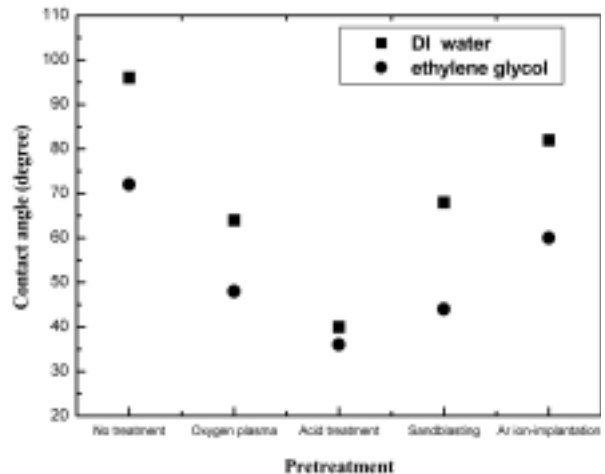


Fig. 8. Contact angle of PET substrates after various pretreatments.

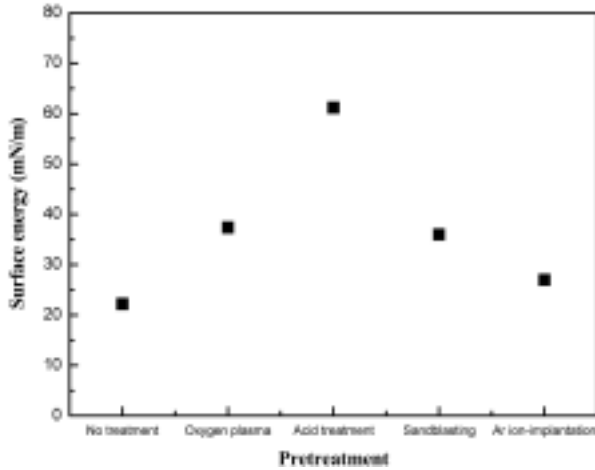


Fig. 9. Surface energy of PET substrates after various pretreatments.

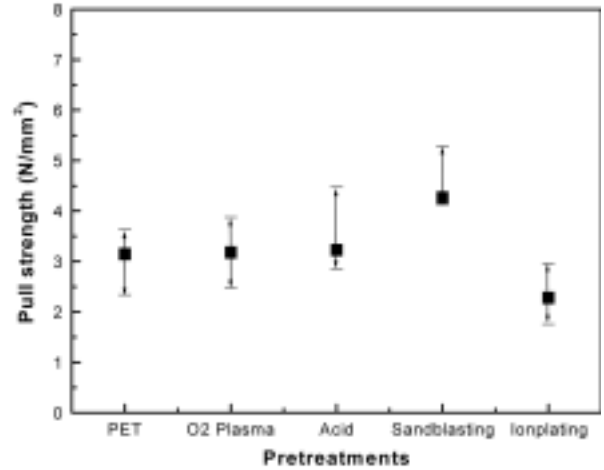


Fig. 10. Pull strength of copper-coated PET films.

샌드블러스팅 처리는 단지 물리적인 처리로 표면조도에 의해 영향을 받고, 산소플라즈마 처리의 경우 표면의 활성화에 의해 표면에너지가 변화한 것으로 사료된다.

3.4. 접착력 테스트

PET 기판상에 제조된 구리 박막의 접착력 측정을 위해 ASTM D-3359 규격에 따라 tape test를 실시하였다. 이 경우 전처리 후 증착된 모든 시료가 탈리 현상을 보이지 않았다. 그러나 tape test의 경우는 정성적인 분석만 가능하므로 정량적인 분석을 위해 ASTM D-5179 규격에 따른 pull-off test를 실시하였다. 박막의 접착력은 식 (1)과 같은 간단한 식으로 표현되어질 수 있다.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

접착력은 박막이 탈리되는 순간의 힘(F)을 stud의 면적(A)으로 나누어줌으로써 구할 수 있으며 단위는 SI 단위인 N/mm²으로 나타내었다. 접착력측정을 위해 지름 6 mm의 stud를 사용하였고, pulling speed 5 mm/min으로 테스트가 진행되었다. 증착된 막의 두께차이가 접착력에 미치는 영향을 없애기 위해 시료는 ECR-MOCVD에 의해 동일한 조건에서 제조된 두께 100 nm의 시료가 사용되었다. 접착력 측정은 각 시료당 20~30회 정도 시행되었으며 파단면은 Cu 접착층이 1/2 이상 떨어진 시료의 data를 분석 자료로 사용하였다.

Fig. 10는 전처리를 하지 않은 PET와 산소 플라즈마 처리, 크롬산 처리, 샌드블러스팅, ion-implantation 처리한 PET 기판위에 증착된 구리 박막의 pull-off test 결과이다. 각 전처리 방법에 따라 처리 후 증착된 막의 접착력은 전처리하지 않은 PET의 경우에 비해 증가하였다. 그러나 ion-implantation의 경우 높은 에너지를 갖는 ion-implantation 처리로 고분자 표면의 cross-linking 반응과 degradation 반응에 의해 PET필름 표면의 결합력이 약화되어 오히려 접착력이 감소된 것으로 사료된다.

Fig. 5, 6의 결과와 비교해보면 시료의 표면 거칠기가

증가할수록 박막의 접착력이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 증착 전 기판의 표면이 거칠수록 표면적이 증가하기 때문에 이온화된 구리 이온들이 반응하고 결합할 수 있는 면적의 증가와 anchor 효과로 설명되어질 수 있다. 또한 증착후의 경우도 시료 표면이 매끄러운 경우에 비해 거칠 때 접착제와의 접촉 면적의 증가도 박막의 접착력에 영향을 주리라고 생각된다. 전처리에 따른 표면 에너지의 변화와 박막 접착력과의 관계는 박막 증착 공정 초기단계에 노출된 폴리머 기판에 가해지는 ECR 플라즈마 효과에 의한 표면에너지와 전처리에 따른 표면 에너지의 변화가 함께 나타나 접착력에 영향을 준 것으로 사료된다.

4. 결 론

DC bias가 가해진 ECR 플라즈마 화학증착법에 의해 PET 기판에 증착된 Cu/C:H 막에서 다양한 전처리 방법에 의해 처리된 PET 기질의 물리화학적 변화가 금속/고분자의 계면 접착력에 미치는 영향으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

PET 기판의 전처리에 따른 표면 에너지는 전처리하지 않은 PET와 ion-implantation 처리의 경우 22.2, 27.0 mN/m로 가장 낮았으며, 산소플라즈마 처리의 경우 36.0 mN/m로 전처리를 하지 않은 PET 기판의 표면 에너지와 비슷한 값을 나타내었고, 산처리의 경우 61.2 mN/m로 전처리하지 않은 PET 보다 2.8배 정도 증가하였다. 표면조도의 변화에 따른 접착력은 ion-implantation 처리의 경우 rms roughness가 20.1~20.7Å, 접착력 1.84~2.96 N/mm²으로 전처리하지 않은 PET 보다 표면조도는 균일하였으나 접착력은 감소한 반면 샌드블러스팅 전처리의 경우 표면조도 76.5~78.9 Å, 접착력 3.4~5.29 N/mm²으로 3배 이상 거칠어 졌으며 접착력 또한 향상되었다. 전처리 효과에 따른 금속/고분자 계면의 접착력은 샌드블러스팅, 크롬산 처리, 산소 플라즈마 처리의 순으로 표면조도가 가장 큰 샌드블러스팅 처리된 시료의 접착력이

가장 우수하였다. 따라서 ECR 상온화학증착법에 의해 PET 기판에 증착된 Cu/C:H 막의 계면 접착력 조사에 있어서 고분자 표면의 에너지 변화에 대한 의존성보다는 기판 표면의 조도의 증가를 통한 anchor 효과와 금속과 접하는 면적의 증가가 박막의 접착력 향상에 더 영향을 주었다. 또한 전처리에 의한 표면에너지값 변화에 대한 영향은 거의 없었는데 이것은 반응초기 수분간 ECR plasma가 플라스틱기질표면에 조사됨으로서 그 영향이 상쇄되었기 때문으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 민군겸용 사업(Dual Use Technology Project, 01-IT-MP-04) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

1. K. De Bruyn, M. Van Stappen, H. De Deurwaerder, L. Rouxhet and J. P. Celis, Surf. Coat. Technol, **163-164**, 710 (2003).
2. J. F. Silivan and J. J. Ehrhart, Thin Solid Films, **236**, 230 (1993).
3. Maria D. Romero-Sanchez, M. Mercedes Pastor-Blas and Jose Miguel Martin-Martinez, International Journal of Adhesion & Adhesives, **23**, 49 (2003).
4. K. Baba, S. Nagata, R. Hatada, T. Daikoku and M. Hasaka, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **80-81**, 297 (1993).
5. C. H. F. Peden, K. B. Kidd and N. D. Shinn, J. Vac. Sci. Technol. A, **9**, 1518 (1991).
6. F. Milde, K. Goedicke and M. Fahland, Thin Solid Films, **279**, 169 (1996).
7. P. Bertrand, P. Lambert and Y. Travaly, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section. B. **131**, 71 (1997).
8. W. C. Wang, E. T. Kang and K. G. Neoh, Applied Surface Science, **199**, 52 (2002).
9. J. M. Burkstrand, J. Appl. Phys., **52**, 4795 (1981).
10. J. M. Burkstrand, J. Vac. Sci. Technol. **20**, 440 (1982).
11. N. J. Chou and C. H. Tang, J. Vac. Sci. Technol. **A2**, 751 (1984).
12. M. Riester, S. Bäwulf, E. Lugscheider and H. Hilgers, Surface and Coatings Technology, **116-119**, 1179 (1999).
13. E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, D. Costa, H. Aguas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, M. H. Godinho, P. L. Almeida, J. P. Borges and R. Martins, Surface and Coatings Technology, **151-152**, 247(2002).
14. G. Stefan, M. Tobias and W. Rolf, Surface and Coatings Technology, **169-170**, 24 (2003).
15. P. Bertrand, P. Lambert and Y. Travaly, Nuclear Instruments and methods in Physics Research, **B131**, 71 (1997).
16. S. Schiller, V. Kirchhoff, N. Schiller and H. Morgner, Surface and Coatings Technology, **125**, 354 (2000).
17. D. K. Owens and R. C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. **13**, 1741 (1969).
18. D. E. Packham, International Journal of Adhesion & Adhesive, **23**, 437 (2003).