

〈技術解説〉

불량도체 표면의 전도성 부여가공

박병기

전북대학교 공과대학 섬유공학과
(1999년 3월 29일 접수)

Improving Surface Conductivity of Nonconductive Materials

P. K. Pak

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University
(Received March 29, 1999)

1. 머리말¹⁻¹⁰⁾

불량도체 표면의 대전현상 즉 정전기(靜電氣; static electricity) 현상은 인류의 일상생활에 도움을 주기도 하고 피해를 주기도 하지만 주로 해로움이 많다. 따라서 뼈대의 물리적 기능이 탁월한 불량도체의 표면에 전도성을 부여해 주면 생활에 편리함을 줄 수 있을 뿐만 아니라 유익한 여러 가지 첨단기술 제품도 생산해 낼 수 있다. 유리, 종이, 섬유, 플라스틱과 같이 원래 전기가 잘 통하지 않는 불량도체의 표면에 전도성을 부여하려는 가공법이 다양하게 시도되고 있다. 절연체에 전도성을 부여하는 기술은 복합(composite)화에 의한 전자기능의 출현을 목표로 한 기술인데 다음 2가지 형태로 분류할 수 있다. 첫 번째 형태는 부피(volume)적인 개질 기술로서 전도성 필러(filler)를 절연체 매트릭스 속에 분산시키는 일반적인 방법이다. 두 번째 형태는 표면적인 개질 기술로서 절연체를 기초재료로 삼고 그 표면에 전도층을 적층시키는 가공법이다. 실질적으로 부피를 변화시키지 않으면서 표면층에만 전도성을 부여하려면 적층시켜야 할 전도층의 두께가 기초재료의 두께보다 훨씬 얇지 않으면 안 된다. 전도층으로 이용되는 물질로 고분자 전해질·계면활성제와 같은

전도성 폴리머, 전도성 필러를 분산시킨 복합고분자, 금속, 금속화합물, 반도체 등이 있고 이들이 전도성을 부여하는 메카니즘도 전자적, 이온적, 2가지의 혼합적인 기구를 갖고 있다.

이들 전도체를 박막화 하려면 ①도금법, ②라미네이트(laminate)법, ③코팅(coating)법, ④기상성장법 ⑤물리적 퇴적법/진공증착, 스퍼터링(sputtering), 이온 플레이팅(ion plating), ⑥화학적 퇴적법/화학반응, 열분해, ⑦스프레이(spray)법/화학적 퇴적법/화학반응, 열분해 등 5가지 방법을 이용하게 되는데 기술적인 어려움이 많겠지만 상기 방법 중 어떤 기술을 이용하면 박막을 제조할 수 있다.

절연체 표면의 전도화 목적은 다음과 같다. ①기초재료의 성질을 변화시키지 않고 표면에 전도성 부여, ②금속 도선이나 발열체 분야의 대체품개발, ③투명 전도체, 투명 단열체와 같이 재래상품에 없는 기능성 소재의 개발, ④전기·광학적 특성, 유전적 특성, 구조적 특성과 같은 기능층을 표면전도층에 복합화 시킨 고차적인 전자기능 부여 등이다. 이 때문에 용도별로 필요한 전도층의 저항률도 대전방지에 쓰이는 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 로부터 전류흐름용으로 쓰이는 $10^0 \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 에 이르기까지 넓은 범위에 다다른다.

불량도체 표면을 전도화시키려면 기초재료인 절연체의 종류, 특성, 형상 혹은 전도층의 종류, 박막 제조시의 생산성, 비용, 전도화의 목적과 같은 관점에서 가장 적절한 제조법을 선택하게 된다. 이제 불량도체 표면에 전도성을 부여하는 방법에 대해서 활용목적에 따라 분류하여 설명하려고 한다.

2. 다양한 표면전도성 부여방법

2.1 도금법^{11~12)}

액상상태에서 금속 막을 형성하는 기술인데 전기도금법과 화학도금법으로 나눌 수 있다. 화학도금법의 원리는 금속 이온을 함유한 수용액과 환원제의 조합물로 절연체 표면에 금속을 석출시키는 기법이다. 불량도체 표면에 화학도금법으로 전도성을 부여할 때 금속피막이 부드럽게 석출되도록 만들려면 전처리라 필요하다. 전처리 수법은 절연체 표면의 화학적 에칭(etching), 기계적인 조면화, 탈지, 습윤화, 활성화 등이 있다. 화학적 에칭의 예를 들어 무수 크롬산과 황산 혼합액으로 아크릴로니트릴부타디엔스티렌 혼성중합수지의 부타디엔 성분을 부식시키면 투묘(投錨) 효과가 향상되고, 탈지, 습윤화하면 표면을 친수화시켜 줌으로서 금속의 흡착성이 증가한다. 활성화시킬 때는 금, 백금, 은과 같은 귀금속염 활성화제를 우선 표면에 석출시키고 이것을 촉매로 삼아서 연속적인 도금금속을 석출하게 된다.

화학도금법은 두꺼운 도금이 곤란할 뿐만 아니라 전기도금법과 비교할 때 설비투자비가 적게 드는데 비해서 운전비용이 많게 들고 생산성, 표면 평활성도 부족하다. 이런 이유 때문에 처음에는 화학도금법으로 얇게 도금하여 표면에 전도성을 부여한 다음 다시 전기도금을 실시하는 일이 흔하다. 현재 플라스틱 도금에 많이 이용하는 처방은 황산동, 산성니켈, 크롬산 등이 주체인 산성 용액으로서, 알칼리성 용액은 그다지 이용되지 않고 있다. 습식도금법으로 만들어진 전도막의 두께는 수 μm ~수10 μm 정도 된다. 이렇게 형성된 전도막과 기초재료의 밀착 메카니즘은 화학결합설과 기계적 밀착설이 있지만 그 기구의 내용이 분명하지 못하고 목표에 대한 기준도 없는 상황이다.

2.2 라미네이트법

라미네이트법이란 구리, 알루미늄의 금속필름 혹은 분산형 고분자 복합 전도재료로 만든 시트를 절연체인 기본재료에 붙여주는 방법이다. 절연체인 기본재료에 전도재료 시트를 붙여줄 때는 열압착과 같은 방법을 이용하기도 하지만 대부분의 경우 접착층을 끼워서 부착시킨다. 이 때 전도층의 두께가 기본재료에 비해서 꼭 얇다고 할 수 없기 때문에 이런 의미에서 표면전도성을 부여했다고 말하기가 어려울 때도 있다.

2.3 코팅법¹³⁾

코팅법은 절연체의 표면에 전도층을 만들어 줄 수 있는 액으로 덮어씌우는 기법이다. 전도층으로 사용하는 물질로 은, 니켈 등의 금속가루, 산화인듐, 산화주석, 요드화동과 같은 금속화합물, 탄소섬유나 금속섬유와 같은 전도성 섬유, 아세틸렌 블랙과 같은 전도성 가루가 있는데, 일반적으로는 이들을 필러로 분산시킨 고무나 플라스틱이 전도층에 이용된다. 또 계면활성제를 사용할 때도 있다. 이들 전도층은 점도, 필요한 막의 두께, 절연체 기초재료의 형상(종이, 필름과 같은 시트상, 유리와 같은 판상, 플라스틱 성형품과 같은 기타 성형물)에 따라 적당한 코팅방법을 선택하게 된다. 코팅방식에는 그라비어(gravure)법, 리버스(reverse)법, 바코드(bar code)법, 붓(brush)칠법이 있는데 비교적 두꺼운 막을 만들 수 있다.

2.4 물리적 퇴적법¹⁴⁾

물리적 퇴적법을 전식 도금법이라고도 부른다. 습식 도금법이 액상상태에서 금속을 석출시키는데 반해 물리적 퇴적법은 기상상태에서 전도층을 석출시키는 기술이다. 대표적인 물리적 퇴적법에는 진공증착법, 스퍼터링법, 이온 플레이팅법이 있다. Table 1에 이들 여러 가지 도금법의 원리와 성질을 나타냈다.

진공증착법이란 재료를 진공 속에서 가열하고 증발 또는 승화시킨 기판 위에 응축시킴으로써 막을 형성하는 기술이다. 증발원으로부터 기판까지 입자

의 운반은 입자 자신이 열에너지에 의해서 날아가는 것인데 비교적 간단한 장치로 막을 제조할 수 있는 장점도 있지만 막과 기판 사이의 밀착성이 부족한 결점도 있다.

스퍼터링법이란 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ Torr 정도의 저압가스 분위기 속에서 글로(glow)방전시킬 때 발생하는 이온으로 타깃(target)을 충돌시켜 타깃의 표면원자가 튀어나오게 만드는 기술이다.

입자의 운반은 입사이온으로부터 받은 에너지에 의해서 기판에 도달하게 된다. 이 에너지는 진공증착 에너지와 비교해서 더 크고, 입자가 기판을 때려치기 때문에 막과 기판의 접착력이 뛰어나다.

타깃 근처에 전장을 걸어 주므로써 플라즈마(plasma)를 가두어 놓고 고속으로 스퍼터링해 주는 마그네트론(magnetron)형 스퍼터링 장치가 많이 이용되고 있다.

이온 플레이팅이란 증발원에서 나온 입자의 일부를 이온화시키고 이온화된 입자를 전계로 가속해서 기판에 입사시키는 기술이다. 따라서 부착력이 대단히 우수하다.

이들 방법은 기상에서 막을 형성한다는 공통점을 찾을 수 있지만 기판에 도달하는 입자의 종류(이온, 중성입자, 전자), 운동에너지, 입사각도, 빈도 등이 달라지고 이들 변동 조건은 막의 성장을 변화시키는 요인이 된다.

막의 형성은 비평형 원자·분자 과정을 경과하는 일이 많기 때문에 증발원 물질이나 타깃이 동일하다 할지라도 막의 구조가 달라지고 기계적, 물리적, 화학적 성질이 달라지는 막도 있다. 또 박막이란 단지 않다는 의미뿐만 아니라 박막만이 갖고있는 크기(size)효과도 존재한다. 예를 들어 물리적 퇴적법으로 제작한 박막은 두께가 수 10\AA 로부터 수 100\AA 에

Table. 1 다양한 도금법의 원리와 성질

도금의 종류	전기도금법	이온플레이팅법	진공증착법	스퍼터링법
적용방식	습식	건식	건식	건식
도금원리 도금상태 입자에너지	전해 이온 ~0.2eV	증발과이온폭격 이온,중성 수 $10 \sim$ 수 100eV	증발 중성 0.2eV, 1200°C	이온폭격 중성 0.1~10eV
도금전처리 침투깊이 경계면 상태 부착강도	화학에칭 0 샌드위치상 약	스퍼터링에칭 몇층~20층 여러곳 앵커 강	coat도장 0 샌드위치상 약	coat도장 약간 기판에접촉 약~약간 강
이온 중성여기전자 열적중성입자	~100%	1~10% 수~수10% 수%	100%	< 0.1% < 10% 90% <
가능도금재료 곤란, 불가능	금속 신속산화물, 고융점, 비금속	금속, 비금속 고융점물, 대활성물, 화합물, 합금	금속, 비금속 증기압낮은것, 화합물, 합금	금속, 비금속 쉬운분해화물, 증기압높은것
기판	금속, 플라스틱	금속, 플라스틱, 유리	금속, 플라스틱, 유리	금속, 플라스틱, 유리
부착상태	양	양	나쁨	나쁨~약간양
장단점	대량생산가능, 물 성양호, 소재, 도금금속선택	부착성양호, 쉽게 온도상승	대부분의물체 쉽게도금, 부착 성약함	저온에서대량 으로합금도금 가능

이르기 때문에 표면산란, 격자의 정돈불량 등 단지 벌크물질을 얇게 만드는 성질 만 나타나는 게 아니다. 물리적 퇴적법에 의한 무정형(amorphous) 반도체나 기능성 전도재료가 이들 물질합성법 측면에서 개발되고 있다.

2.5 화학적 퇴적법¹⁵⁾

화학적 퇴적법이란 박막을 만들 때 어떤 의미에서든지 화학반응이 개입되는 퇴적기술이다. 기체상태의 화합물을 기판까지 운반한 다음 기판 위에서 반응 혹은 열분해시켜 줌으로써 박막재료를 석출하는 기술인데 화학반응법과 열분해법이 대표적으로 이용된다.

화학반응법이란 기상으로 만든 화합물 혹은 박막재료 구성물질과 반응성 가스를 반응시켜서 기상(氣相)화 한 다음 반응로(反應爐) 속으로 운반하여 기판 위에서 박막을 형성하는 기술이다. 반응로를 외부 가열기(heater)로 가열하든가 혹은 고주파로 가스 플라즈마를 발생시켜서 반응을 촉진한다.

열분해법이란 금속이나 반도체 등의 수소화물, 할로겐화물을 기상상태로 반응로 속에 운반하여 기판 위에서 열분해시켜 줌으로써 박막을 제조하는 기술이다.

2.6 스프레이법

스프레이법은 기초재료 표면에 전도성 물질이나 혹은 표면에서 화학반응을 일으켜 박막이 형성되는 물질로 뿜어줌으로써 전도층을 제조하는 기술이다. 예를 들면 용융금속을 기초재료 표면에 뿜어 금속피막을 형성시키는 메탈리콘(Metallicon)이나 계면활성제를 뿜어서 계면활성제의 분극(分極)과 흡착한 공기중의 물분자가 분극에 의해서 표면에 전도층을 형성하는 기술이 있다. 또 반응로를 이용하지 않고 대기 속에서 반응물질을 뿜어주고 열분해시킴으로써 전도층을 형성하는 기술도 있다.

2.7 기타의 표면전도화 방법

전도성을 부여하기 위해서 표면에 박막을 형성시키는 방법에는 지금까지 언급한 여러 가지 방법

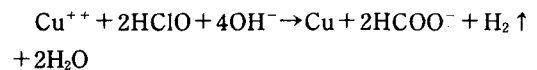
뿐만 아니라 기초재료를 전도성 물질이 들어있는 용액에 침지하여 전도층을 적층시키거나 흡착시키는 침지흡착법과 전도물질을 인쇄하는 방법도 있다. 이들은 어떤 방법이거나 기초재료 표면에 전도층을 적층 혹은 퇴적시키는 기술이다. 이 밖에도 내부에서 표면으로 전도층을 확산시키는 방법이나 거꾸로 표면에서 내부로 전도층을 침입시키는 방법이 있다. 전도층을 침입시키는 방법 중에는 이온 주입법, 확산법이 있는데 전자(electronics)의 기능화 수단으로 연구 개발되어 오고 있다.

3. 전도성부여 전도체의 용도

3.1 전류의 흐름촉진^{16~17)}

전류를 잘 흐르게 만들기 위해서 전도화시킨 제품에는 감열, 방전기록지와 같은 소전류용 용도로부터 종이 플라스틱 필름에 알루미늄, 아연을 증착시켜서 전극으로 만든 콘덴서, 카본이나 은·구리와 같은 미세한 분말이 매트릭스인 체적형 복합 전도체를 필름, 유리, 평직 유리질물에 도포한 평면상 발열체, 알루미늄·구리와 같은 금속을 기초재료 위에 형성시킨 프린트 회로기판 등이 있다. 이제 프린트 회로기판에 대해서 언급하고자 한다.

일반적으로 구리를 확장시킨 적층판의 에칭 또는 에칭과 도금에 의해 회로를 형성하는 삭감(subtractive)법이 이용되고 있지만 적층판을 출발점으로 해서 화학구리 도금으로 만 회로를 만드는 총부가(full additive)법이 있다. 이 반응은 다음 식과 같고 알칼리용액 속에서 포르말린에 의해 구리 이온으로 환원된다.



필요한 회로부분에 화학 구리도금을 선택적으로 석출시키려면 팔라듐(Pd)과 같은 촉매를 기판에 선택적으로 부착시켜야 된다.

이 방법을 Fig. 1에 나타냈다. (ㄱ)은 촉매가 들어있는 잉크를 기판 위에 인쇄하는 기법이고, (ㄴ)은 적층판을 촉매가 들어있는 도금통에 침지시킨 다음 패턴을 마스크 잉크로 인쇄하는 기법이며, (ㄷ)은 (ㄴ)과 순서를 바꾼 기법이다.

이 밖에 마스크잉이나 감광 레지스트(resist)를 사용하지 않으면서 정밀한 회로패턴을 형성하는 기법도 개발되고 있다.

또 최근 프렉시블 프린트 회로판이 주목받고 있다. 한가지는 폴리에스테르와 폴리이미드 필름에 구리나 알루미늄박을 라미네이트한 회로 판이고, 또 한가지는 구리박층을 이온 플레이팅법에 의해 직접 베이스필름 위에 형성시킨 회로 판이다.

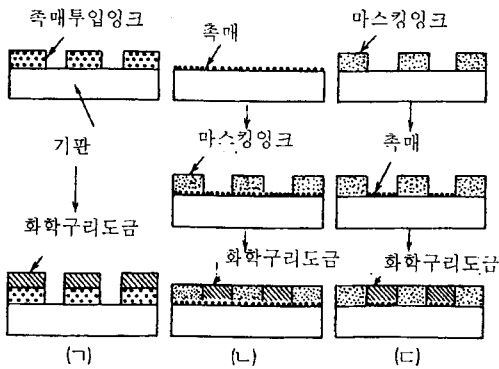


Fig. 1 도금촉매를 선택적으로 부착시키는 방법

전자의 막 두께는 수 10 μ m인데 비해서 후자는 5 μ m 정도가 된다. 또 팔라듐과 같은 도금 활성종을 부여한 부가(additive)도금용 필름도 시판되고 있다.

3.2 전자의 고차 기능화¹⁸⁾

전자의 정보전달 기능은 전기 에너지의 흐름을 자유롭게 제어할 수 있다는 기능인데 꼭 전력손실이 수반되어야 할 필요는 없다. 반도체 소자의 출현에 따라서 전자를 고체 밖으로 빼내지 않고도 고체 속에서 제어할 수 있기 때문에 전자부품이 갑자기 소 형태로 변모하게 되었다.

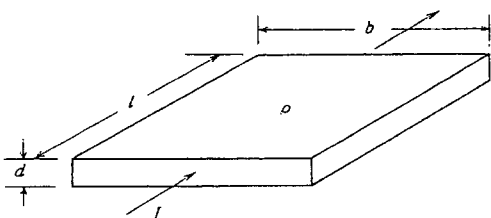


Fig. 2 저항체의 구조

전기저항 R은 표면에서 전력을 열(熱)로 소산(消散)시키기 때문에 저항체 표면의 단위 면적당 전력을 커지게 만드는 형일수록 바람직하다.

Fig. 2는 저항체의 구조인데 저항손실과 저항체 표면 사이의 관계를 다음 식과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \text{(저항손실)} / \text{(저항체의 표면)} &= RI^2 / 2(b+d)bd \\ &\approx I^2 \cdot \rho / 2b^2d \end{aligned}$$

정보전달에 필요한 I는 일정하기 때문에 d를 작게 할수록 박막효과가 좋다는 사실을 알 수 있다. 박막에 의해서 전도성을 부여하고 전자를 기능화 시키는 두 번째 기술은 면적을 넓게 만드는 기법이다. 에너지 분야의 태양전지, 흡수막이나 정보전자분야의 액정, 선택투과, 산화·환원(electrochromic)표시소자, 전자조명(electroluminescence)과 같은 표시소자나 센서와 같은 제품은 면적이 중요하지 두께는 문제가 되지 않는다.

이들 분야에 이용되는 전도막은 비교적 단독적인 전도기능을 나타낼 경우가 드물고 다른 기능 막과 복합화 시켜서 전자기능화 할 때가 많다. 후자는 트랜듀서 기능을 부여할 경우인데 전자(電磁)현상 뿐만 아니라 열, 빛, 기계진동 및 그 밖의 물리, 화학현상을 직접적인 형태로 이용해서 필요한 신호와 에너지처리, 변환 등과 같은 기능을 부여하고 있다. 이들이 관여하는 영역이란 정보전자(electronics) 분야의 전자재료인데 급속도로 연구개발 되어가고 있다. 신물질의 합성수단에는 화학적 퇴적법이나 물리적 퇴적법이 주로 이용되고 있다. 예를 들면 대규모 집적회로용 실리콘이나 화학물 반도체의 epitaxial성장이나 이온주입, 화학적 퇴적법 글로벌방전을 이용한 아몰퍼스 실리콘 막 형성 등이다. 여기서는 무정형 태양전지와 박막 전자조명에 대해서 언급하고자 한다.

3.2.1 실리콘 태양전지

모노실란(SiH₄)을 플라즈마로 분해시켜서 얻어지는 무정형 실리콘은 수소의 혼입에 의해서 실리콘의 전자활성도가 없어지기 때문에 전자의 상태밀도가 적어져서 p-n을 제어할 수 있게 된다. 또 가시영역의 광흡수 계수가 단결정 실리콘에 비해서 클 뿐만 아니라 우수한 광전도성도 갖고있다. 공업적으로 다음과 같은 특징이 있기 때문에 큰 면적 기판을 제

조하려고 시도해 왔다. ①저온성장이기 때문에 헤테로 접합이 만들어지기 쉽다. ②큰 면적의 얇은 막을 만들 수 있다. ③정밀한 핀(pin) 다층막을 만들면서 제어할 수 있다.

가소성 폴리이미드기판 위에 형성시킨 무정형 실리콘 태양전지를 언급하려고 한다. 내부전극용량 결합형 글로방전 분해반응 장치내의 가열판(기판온도 300℃) 위에 스테인레스금속 박막을 얻기위해 스패터링 법으로 설계한 폴리이미드 기판을 올려놓는다. 다음 SiH₄, PH₃, B₂H₆ 가스를 차례대로 도입하고 반응압력 106.6 Pa로 13.56 MHz의 고주파 전력(0.1 W/cm²)을 걸어서 n, l, p 아몰퍼스 실리콘 박막을 순차적으로 형성시킨다. 그 다음 증착법에 의해서 산화인듐·주석 헤테로페이스막, 또 수집전극으로 팔라듐 금속막을 설치해서 태양전지를 만들게 되는데 6.6%의 변환효율을 얻고 있다. 가소성 무정형 태양전지는 두루말이처럼 말아 올릴 수 있기 때문에 연속생산과 대량생산이 가능할 뿐만 아니라 면적을 크게 만들어 줄 수도 있다.

3.2.2 박막 조명

박막 조명소자의 구조는 발광층의 양쪽을 절연막에 의해서 샌드위치 모양으로 끼운 구조인데 발광층은 망간을 첨가시킨 황화아연 증착 박막이고, 절연막에는 비결정질 질소화 실리콘이 주체인 복합 스패터링막을 쓰고 있다. 투명전극 층은 산화인듐·주석 막이고, 뒷면 전극의 알루미늄을 포함해서 모두 증착 또는 스패터링하여 막을 형성한다. 전체 막의 두께는 2μm이고 AC 200V의 구동전압에 의해서 발광층에 106V/cm 정도의 전계가 걸리면 황등색으로 발광한다. 비저항이 낮은 산화인듐·주석 막, 절연내압이 우수하고 유전체 손실이 적은 절연막을 형성시켜야 한다.

최근 원자층 에피택시(epitaxy)현상 및 분자선(分子線) 에피택시에 의한 조명막 제조법이 등장했다. 원자층 결정성장(epitaxial) 기술은 화학양론적 조성을 정확하게 유지하면서 1 원자층 단위로 박막을 성장시키는 기술인데 아연과 황을 교대로 1 원자층씩 형성한다. 기본적으로 화학분해 법인데 반응은 다음 식과 같다.

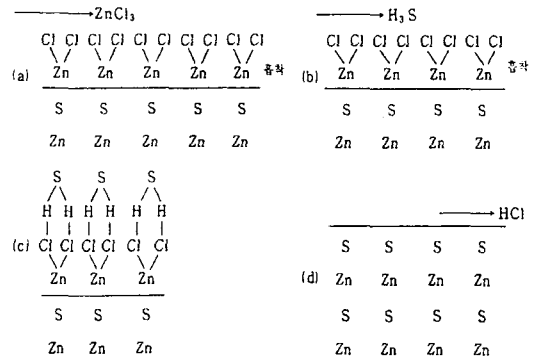
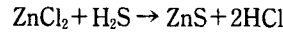


Fig. 3 원자층 에피택시의 모형

Fig. 3에 원자 층 에피택시의 모형을 나타냈다. 이 그림에서 a는 가스유입에 의해서 단분자층의 형성을, b는 다음의 가스변환을, c는 단분자 흡착층 위에 다른 성분의 상층을 그리고 d는 반응성 생성물 획득을 의미한다. 이 방법은 원자정도의 박막을 형성하는 대단히 중요한 기술로서 전망이 밝다.

3.3 정전기제어¹⁹⁻²¹⁾

3.3.1 대전방지

대전방지제를 이용한 대전방지법에는 대전방지제의 표면도포법과 내부이겨넣기법이 있다. 대전방지제로는 실리카계 혹은 계면활성제계의 대전방지제가 쓰인다. 실리카계 대전방지제는 절연체 표면에 실록산이 주쇄인 층을 형성하는 약제로서 표면의 흡습성이 유리와 가까운 상태로 만들어 준다. 계면활성제는 양이온(cation)계, 음이온(anion)계, 비이온(nonion)계, 양성이온(amphoteric ion)계가 있다. 계면활성제계의 대전방지제는 친유성 부분과 친수성 부분이 같은 분자 내에 공존하고 있다. 친유성 부분이 절연체 표면의 분자와 친화력을 갖고 흡착하며, 친수성 부분이 공기중의 수분을 흡착해서 얇은 전도층을 형성함으로써 대전방지 기능을 나타낸다.

① 내부연입법

플라스틱 속에 연입한 계면활성제의 일부가 표면으로 이동해서 플라스틱 표면에 전도층을 형성한다. 따라서 계면활성제는 플라스틱과 적당한 상용성이 필요할 뿐만 아니라 표면으로 이동하는 성질도 필요하다. 만약 표면의 전도층이 제거될지라도 내부의

계면활성제가 표면으로 이동해서 다시 대전방지 효과가 재현된다.

② 표면도포법

스프레이, 침지, 솔이나 롤러 등을 이용한 코팅 등 적당한 방법에 의해서 대전방지제 용액을 도포하고 절연체 표면에 도전층을 형성시킨다. 표면도포법에 사용하는 계면활성제의 대전방지효과란 양이온계가 가장 양호하고 양성계, 비이온계, 음이온계의 순서로 효과가 좋다. 실제로 활용할 때는 사용목적과 합치되는 그 밖의 다른 성능들도 고려해서 몇 가지 종류를 배합하여 사용하게 된다.

3.3.2 정보 기록지

정보기록지는 대전방지용보다 더 적극적인 정전기 제어 목적으로 표면을 전도화 시킨 예인데 필요한 양의 전기저항을 주거나 정전기를 누설시키기 위해서 사용된다. 정보 기록지는 기록하는 방식에 따라서 어떤 범위의 저항값을 필요로한다. 정전 기록지의 경우 선명한 화상을 얻고싶으면 $10^6 \sim 10^7 \Omega$ 정도가 좋다. Table 2에 전도처리를 필요로 하는 저항값의 범위를 나타냈다. 표면 전도처리제로 계면활성제가 쓰인다. 이들 전도처리제는 전기저항값이 습도의 영향을 받는다.

통전감열기록지(通電感熱記錄紙)나 방전기록지에 쓰이는 전기저항값은 계면활성제를 이용해서 달성할 수 없는 영역이다.

Table 2. 정보기록지의 표면저항값 (25°C, RH 65%)

정보기록지 이름	표면저항 Ω
통전감열 기록지	1×10^3 (CuI 형) 1~5 (Al 증착형)
방전 기록지	450~650(C도포형) 0.5~2 (Al 증착형)
PPC	$1 \times 10^{9 \sim 12}$
정전 기록지	$1 \times 10^{6 \sim 9}$
ZnO 도포 카피용지(습식)	$1 \times 10^{8 \sim 9}$
ZnO 도포 카피용지(건식)	$1 \times 10^{5 \sim 7}$

이들 용지의 전도층은 보통 알루미늄을 증착해서 만든다. 요드화 구리를 사용해서 만든 통전감열기록지의 전도층에 대해서 언급하고자 한다. 요드화 구리는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 Cu^+ 공격자(空格子)가 있기 때문에 요드 이온이 과잉상태에 있다. 따라서 전기적인 중성을 유지하기 위해 Cu^{++} 가 발생하고 전자구멍(電子空孔)이 되어 전자의 전도에 관여한다. 전도층은 약 $1\mu m$ 의 요드화 구리 미립자를 바인더에 분산시켜 기초지(基礎紙)에 도포시킴으로써 만들 수 있다. 따라서 통전감열기록지는 입자접촉에 의존해서 전도성을 얻게된다.

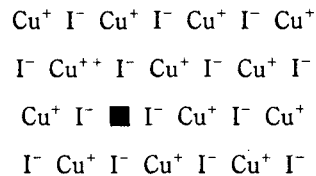


Fig. 4 요드화 구리의 전도 메카니즘

3.3.3 전도성 섬유

섬유제품의 정전기 장애를 방지하기 위해서 전도성 섬유가 광범하게 이용되고 있는데 종류로는 금속섬유나 탄소섬유와 같은 전도성 성분 균일형, 전도체가 함유된 중합체를 복합성분으로 갖고있는 전도성 성분 복합형, 기타 표면에 전도성 성분을 피복시킨 형태가 있다. 표면 피복형의 종류를 Table 3에 나타냈다.

도전성 수지 피복섬유 중 데이진이 개발한 메탈리안이 있다. 메탈리안은 합성섬유 모노 필라멘트의 표면에 카본블랙 미분말 입자를 수지와 함께 $0.5 \sim 15\mu m$ 두께로 코팅한 제품인데 피복 후의 두께가 약 $50\mu m$, 전기저항값이 $10^2 \sim 10^7 \Omega/cm$ 이며 특수한 처리에 의해서 내구성을 향상시키고 있다. 또 이 섬유는 보통 합성섬유와 거의 같은 강신도와 유연성, 가소성을 갖고 있으면서 다른 섬유와 융합이 잘 된다. ICI사의 Epitropic은 바깥 둘레부분(sheath)이 저융점 성분인 복합섬유 표면을 용해시키면서 유동상 카본 미분말로 처리해 줌으로써 표면에 전도층을 형성시킨 동심원상 복합섬유이다.

Table. 3 표면 피복형 전도성 섬유

타 윽	제 조 법	상품과 제조회사
도전성 수지 피복형	섬유표면에 도전성 미립자를 분산시킨 유기층을 형성시킨다.	메탈리안(데이진)
금속 피복형	유기섬유 표면에 도금 혹은 진공증착에 의해서 도전층을 피복시킨다.	X-Static (Rhom & Haars)
반도체 피복형	유기섬유 표면에 침지법에 의해서 도전층을 흡착, 석출시킨다.	CuI 피복섬유 데이진
동심원상 복합형	복합방사 기술을 이용하여 전도성 미립자를 표면에 피복시킨다.	EptropriFiber(ICI)

금속, 반도체 피복형은 도금, 진공증착법에 의해서 전도층을 형성시킨 제품이다. Rohm & Haars사의 X-static은 합성섬유 편물에 은을 화학도금한 다음 편성상태를 풀어준 제품이다. 요드화 구리를 섬유 표면에 석출시킨 전도성 섬유가 있는데 이 섬유는 유기질 섬유를 요드함유 용액에 침지시키든가 요드 가스 분위기 속에 쪼여줌으로써 표면에 요드를 흡착시킨 다음 CuCl, CuI, CuSO₃와 같은 제1구리 화합물 수용액 속에서 처리하여 표면으로부터 내부쪽으로 농도기울기를 갖는 요드화 구리의 전도층을 석출시킨 제품이다. 이 방법에 의해서 10⁴~10⁷Ω/100 de×10cm 정도의 전도성 섬유가 얻어진다.

3.4 기능성 소재²²⁻²⁵⁾

박막은 표면 전도성뿐만 아니라 광학적인 응용 그리고 미소전력에 의한 정보전달이란 중요한 특성을 갖고있는데 표면 전도성은 박막에 의해서 부여된다. 표면전도성이나 광학적인 제품에 투명 전도막, 투명 단열막, 선택 흡수막, 전자 차폐막이 있고 정보전달용 제품에 전자기능을 개입시킨 트랜듀서가 있다.

3.4.1 선택흡수막

약한 태양에너지를 높은 열효율로 변환시켜주는 흡수 면, 즉 태양에너지를 더 많이 흡수하고 열 반사에 의한 손실을 줄여주는 기능을 소유한 막이 선택흡수막이다. 선택투과막에 필요한 광학적 특성이란 가시영역의 흡수가 크고 또 적외선 영역의 방사율이 적어야 하는데 이상적인 파장선택성 물질은 아니다. 금속 플라즈마 주파수를 자외선 영역으로

부터 근적외선 영역으로, 거꾸로 반도체의 플라즈마 주파수를 적외선 영역으로부터 근적외선 영역으로 모두 변환(shift)시키려는 시도와 더불어 다층막과 같이 복수물질의 조합이나 특수한 형상의 효과에 의해서 선택흡수성을 부여하는 방법이 채택되고 있다.

이와 같은 기능의 조성과 구조를 갖고있는 막이나 표면을 제작하려면 주로 물리적 퇴적법과 화학적 퇴적법을 이용하게 되지만 도장법으로 제조할 때도 있다.

3.4.2 전자차폐

전자(電磁)파는 전도층의 표면두께보다 더 깊게 침입할 수 없다. 전자차폐 막은 전도성이 좋아야 한다. 전자차폐 효과 SE(dB)는 다음 식으로 표현할 수 있다.

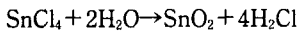
$$SE = R + A$$

이 식에서 $R = 50 + \log(P_b f)^{-1}$, $A = 1.7t(f/P_b)^{1/2}$ 이고 P_b 는 부피 고유저항(Ω·cm), f 는 주파수(MHz) 그리고 t 는 두께(cm)를 의미한다.

차폐효과는 주파수에 의존하게 되는데 부피고유저항이 작고 막 두께가 두꺼울수록 차폐효과가 좋다. 표면에 전도성을 부여해 줌으로써 전자차폐효과를 얻으려고 할 경우에는 아연용사(溶射)법, 전도성 도료의 도포, 금속박의 라미네이트, 도금·물리적 퇴적법에 의한 금속층의 형성과 같은 기법이 이용된다. 용사법은 줄(wire)모양의 금속을 연소가스 혹은 전기아크(arc)로 용융시키고, 압축공기로 미립자화시킨 후 기초재료에 뿜어서 전도막을 형성하는 가공기술이다.

3.4.3 투명 전도막

투명 전도막은 단지 전도성 뿐만 아니라 투명하다는 광학적 성질도 함께 갖고 있어야 된다. 따라서 기판도 투명해야 되기 때문에 유리, 플라스틱이 쓰인다. 기판이 유리일 때는 화학적 퇴적법으로 만든 산화주석막(NESA glass), 물리적 퇴적법으로 만든 산화인듐·주석막, 금막 등이 알려져 있다. NESA막의 경우 500~700℃로 가열한 유리표면에 할로젠화 주석 수용액을 뿜어 줌으로써 유리표면에 다음과 같은 반응에 따라 이산화주석의 투명한 전도막을 형성시킨다.



산화인듐·주석 막의 형성법에는 스프레이법, 진공증착법, 스퍼터링법과 같은 대표적인 방법들이 있다. 이들은 어떤 방법이든 기판을 수 100℃로 가열하고 유기 인듐·주석 화합물을 분해시키거나 인듐·주석과 같은 금속 혹은 그 저급 화합물을 산화시켜서 투명 전도 막으로 만들게 된다. 기판이 플라스틱일 경우에는 유리에 비해서 내열온도가 낮기 때문에 제조법이 제한된다. 플라스틱 필름 기판의 투명 전도막은 금, 팔라듐, 메쉬상 알루미늄을 사용한 금속박막, In₂O₃/SnO₂, CuI, TiO₂, ZrO₂를 사용한 반도체박막 그리고 TiO₂/Ag/TiO₂, TiOx/Ag/TiOx를 사용한 다층막 또 고분자 전해질막과 같은 여러 가지 투명전도성 필름제품이 개발되어 있다.

금, 팔라듐 등과 같은 금속 막을 투명 전도 막으로 만들 때는 금속 막이 갖는 전도성과 얇을 때의 투명성 사이에 타협점을 찾아야되는데 이들 막은 일반적으로 물리적 퇴적법에 의해서 만들게 된다. 이 때 기판의 온도를 올려줄 필요가 없기 때문에 유리기판 뿐만 아니라 플라스틱에도 적용할 수 있다. 저항률 및 기판과 밀착성을 향상시키기 위해서 기판에 표면처리를 실시하게 된다. 표면처리 기법으로는 산화 비스무트, 산화 알루미늄, 산화 티탄과 같은 금속화합물이나 니켈, 티탄과 같은 금속을 미리 기판 위에 기초층으로 얇게 형성시키는 기법 혹은 실란 커플링제로 언더코팅시키는 기법, 글로방전 처리와 같은 물리적 표면개질 기법 등이 있다. 스퍼터링법에 의해서 얇게 팔라듐 금속을 핵붙임하고 나서 막 형성 속도가 빠른 증착법으로 팔라듐막을 형성시키는 특수한 기법도 있다.

현재 산화인듐·주석 막은 투명 전도막으로 가장 많이 보급되어 있는데 필름 기판에 인듐·주석 혹은 그 산화물을 산소가스 분위기 속에서 스퍼터링하는 반응성 스퍼터링이나 고주파 이온 플레이팅 기법이 일반적으로 쓰인다. 이제 진공증착법에 의한 산화인듐·주석 막의 제작에 대해서 간단히 언급하고자 한다.

Fig. 5의 투명박전성 필름제조 공정은 산화인듐을 주성분으로 하는 산화물을 증발원 물질로 삼고 저항가열 혹은 전자빔 가열에 의해서 증착시킨 막을 산화하여 투명 전도피막을 만든다.

산화 인듐을 주성분으로 하는 산화물은 가열에 의해서 승화시킬 때 분해하여 비결정질의 저급 산화물이 된다. 이 저급 산화물 피막은 저항·투과율 모두 불충분하고 따라서 산화처리가 필요하게 된다.

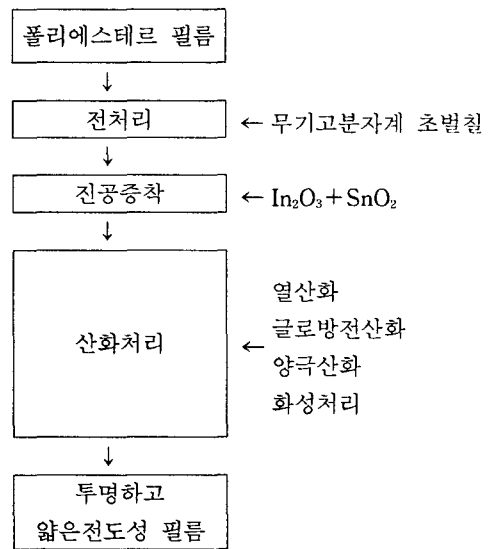


Fig. 5 杉山の 도전성 필름 제조공정

증착원의 산화주석 함유량은 5~10%가 최적량이라고 알려졌다. 열 산화처리는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 산화반응에 의한 투명성 향상 및 전도성 감소와 비결정질 막의 어닐링(annealing)에 의한 결정화 그리고 결함의 소둔제거 효과에 의한 전도성 향상의 복합과정이 동시에 진행된다고 생각된다.

즉 초기저항의 감소는 주로 결정화에 의한 것이고, 계속적인 저항의 증가는 산화에 의한 효과가 결정

화의 효과를 증가하기 때문이라고 생각된다. 결정화는 비교적 단시간 내에 끝나지만 산화는 완만하게 진행된다. 투명도의 상승은 산화에 대응하고, 산화는 표면으로부터 내부로 서서히 진행되기 때문에 그 속도도 점점 늦어지지만 완전한 산화물이 될 때까지 진행은 정지하지 않는다. 이 과정이 느릴수록 경시 안정성이 우수하다고 한다. 막의 형성과정에서 결정화와 산화를 동시에 진행하는 다른 방법과 비교해서 증착·산화와 같은 2단계 법에 의한 산화인듐·주석 막이 더 안정하다.

투명 전도 막의 다른 예로서 요드화 구리 막이 있다. 미리 고분자 필름 위에 진공증착, 기타방법으로 0.01 μ 정도의 구리를 형성시켜 놓고 요드증기 속 또는 요드를 포함하는 용액 속에 이 필름을 통과시켜서 표면에 요드화 구리 막을 형성시키는 방법이다.

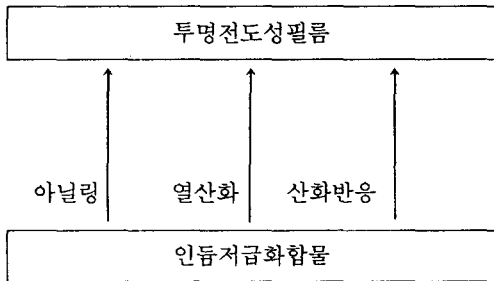


Fig. 6 산화 인듐계 막의 열산화 기구

3.4.4 투명단열막

선택반사막이라고도 부르는 파장 선택성을 갖는 막이다. 금속의 분산 즉 굴절률의 파장 의존성은 높은 주파수일 때 다음 식과 근사하게 된다.

$$n^2 = 1 - 4\pi Ne^2 / m\omega^2$$

$n^2=0$ 이 되는 전자파의 주파수를 플라즈마 주파수라고 한다. 플라즈마 주파수보다 높은 주파수의 전자파에 대해서 금속은 완전하게 투명한데 이 주파수는 일반적으로 자외선 영역 밖에 있다. 일반적으로 금속의 굴절률은 실수부와 허수부로 되어있다. 낮은 주파수 영역에서는 허수부가 크고, 입사파는 금속 내에서 급격하게 감쇠하여 표피 두께라 부르는 깊이 밖에 침입할 수 없다. 이것은 거의 대부분의 입사파가 반사된다는 것을 의미한다. 가시영역으로부터 적외선 영역 사이의 중간 주파수에 대해서는

금속 내부를 이동함에 따라서 파동이 감쇠하지만 아주 얇은 층에서는 금속층의 어느 정도가 투명하게 된다. 투명 단열막 또는 선택 투과막이란 금속의 이와 같은 성질을 이용해서 적외선이 반사되지만 가시광선은 투과시키는 기능을 플라스틱 필름, 유리 등 투명한 기초재료 위에 부여한 제품이다. 이들 기능은 막 속에 있는 자유전자의 성질이 관여하기 때문에 막의 전도성과 밀접한 관계를 갖고 있다.

선택투과 막으로 현재까지 개발된 제품에는 3가지 형태가 있다. 첫째 형태는 금이나 알루미늄과 같은 금속막인데 위에 언급한 성질을 그대로 이용한 것이다. 알루미늄막은 가시영역의 흡수가 크고, 또 금막은 값이 비싸다는 결점이 있다.

TiO ₂ , ZnS	유전체
Ag, Au	금속
TiO ₂ , ZnS	유전체
기판	

Fig. 7 선택투과 막의 구조

둘째 형태는 투명 도전막으로서 산화인듐·주석 막이나 이산화주석 막이다. 이들 막이 유효한 선택 투과성을 발휘할 수 있으려면 막 두께가 수 1000 \AA 이고 높은 전도성이 필요하다. 예를 들면 10 μ 인 파장에서 90% 이상의 반사율을 얻으려면 약 3000 \AA 의 막 두께가 요구된다. 셋째 형태는 금속과 고 굴절률의 유도체로 만든 복합 적층체이다. Fig. 7은 셋째 형태의 기본구성이다. 금이나 은의 박막을 산화티탄, 산화아연과 같은 고 굴절률 유전체로 샌드위치시켜 적외선 반사능률은 그대로 유지하면서 다중간섭 효과에 의해 가시광선 투과율을 상승시킨 제품이다. 유전체의 굴절률을 2.0이 되도록 만들고 상하의 막 두께를 여러 가지로 변화시켰을 때 투과율 변화를 계산한 결과 상하 유전체 층의 막 두께를 적당히 조절함으로써 가시광선을 크게 상승시킬 수 있었다.

데이진이 개발한 투명 단열막은 상하의 고 굴절률 유전체 층으로 산화 티탄, 금속 층으로 은이 선택되어 있다. 데이진법의 특징은 산화티탄 층을 테트라부

틸티타네이트의 도금에 의해서 형성시킨 점에 있다. 일반적으로 금속산화물 박막은 주로 반응성 물리적 퇴적법이나 화학적 퇴적법에 의해서 형성하는 경우가 많지만 화학반응이 수반된 도금법으로 수100Å의 박막을 정밀도 높게 형성하는 기술이 공업적으로 도금기술의 한계를 넓혔다고 할 수 있다.

4. 결 론

최근 자원절약, 에너지절약에 대한 요청과 정보화의 진전에 따라 항공우주, 자동차, 전자, 해양과 같은 각 분야에서 전래되어 온 재료의 기능과 기술 한계를 넘어서 더 우수한 성능이 요구되고 있으며 새로운 재료의 필요성이 높아가고 있다. 불량도체인 섬유, 유리, 플라스틱, 종이 등은 그들 뼈대의 물성은 좋지만 정전기가 발생·축적하여 해를 주기도 하고 새로운 기능성 제품을 만들려고 할 때 도전성이 부족하여 훌륭한 물성을 활용할 수 없을 때도 있다. 이때 섬유, 플라스틱, 유리, 종이 등 기존물질의 표면만 전도화 시킴으로써 뼈대성분의 장점을 활용할 수 있다면 다양한 산업계의 필수 기능성 제품을 수 없이 생산할 수 있게 될 것이다.

표면전도성 부여방법과 표면전도체의 용도에 대해서 검토했는데 현재 수행하고 있는 대부분의 표면전도화 기법이란 절연성 기초재료 표면에 전도층을 적층시켜 주는 복합물 형태의 기술이 많다. 따라서 불량도체 표면을 전도화시킬 때는 전도층과 절연물의 밀착성을 향상시켜주지 않으면 안된다. 요드화구리를 피복한 전도성 섬유, 내부 연입형 대전방지 플라스틱은 전도층과 절연체의 경계가 명확하지 않은 형상이방성 전도체로서 표면전도성을 부여할 때 이상적인 형태가 된다. 한편 이산화티탄/은/이산화티탄과 같은 선택투과막이나 전자기능화 된 소자의 대부분과 같이 복합(hybrid)화 시킴으로써 더 훌륭한 기능을 발휘할 수 있는 막은 가능한 한 경계를 명확하게 만들어주어야 한다. 실제로 각 층은 물리적인 적층일 뿐만 아니라 어느 정도 서로 확산되어서 바인더적 역할도 담당하고 있다. 팽창계수나 비열이 알맞고 기계적으로 안정해야 바람직하지만 실제 사

용환경 속에서는 다층분산의 경시적 상호확산이 기능을 감소시키게 된다. 이 상호 모순된 요구를 해결해야 다층계 기능재료 개발의 길이 활짝 열리고 인류에게 더 유익한 상품이 만들어지게 될 것이다.

참고문헌

1. M. Ouyang et al., *Polymer*, **39**(10), 1857(1998)
2. S. Jaeger et al., *Surface & Coatings Technology*, **98**, 1304(1998)
3. K. Ito et al., *Electrochimica Acta*, **43**(10-11), 1247(1998)
4. R. E. Southward et al., *Chem. Mater.*, **9**, 501 (1997)
5. H. Yamamoto et al., *Journal of Power Sources*, **60**, 173(1996)
6. D. H. Lee et al., *J. Mater. Res.*, **11**(4), 895 (1996)
7. K. G. Kreider et al., *Surface & Coatings Technology*, **86-87**, 557(1996)
8. J. Yang et al., *Synthetic Metals*, **80**, 283(1996)
9. E. Ruckenstein et al., *ibid.*, **75**, 79(1995)
10. S. I. Sugiyama, *Surface*, **21**, 36(1983)
11. E. B. Saubestre et al., *Plating*, **52**, 982(1965)
12. N. Riedel, *Galvanotechnik*, **56**, 409(1965)
13. 장병호의 5인, "섬유가공학", 형설, 1997
14. 高橋, *工業材料*, **28**, 42(1980)
15. 權田, *表面*, **17**, 441(1979)
16. I. B. Goldman, *Plating*, **61**, 47(1974)
17. 新藤, *電子技術*, **32**(14), 54(1982)
18. B. Y. Tsaur et al., *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 447 (1981)
19. 藤井 et al., *靜電氣學會誌*, **4**, 1(1980)
20. 角田 et al., *工業材料*, **30**(1), 142(1982)
21. 中村, *纖維と工業*, **37**, 260(1981)
22. 上田, *表面*, **20**, 91(1982)
23. J. A. Pracchia et al., *Appl. Opt.*, **20**, 251(1981)
24. 角田 et al., *工業材料*, **29**(2), 111(1981)
25. 田 et al., *應用物理*, **50**, 385(1981)