

## O<sub>2</sub> / Ar 플라즈마 처리에 의해 개질된 폴리카보네이트 기판에서 Cu의 밀착성

박준규<sup>†</sup> · 김동원 · 김상호\* · 이연승\*\*

경기대학교 재료공학과

\*한국기술교육대학교 신소재공학과

\*\*한밭대학교 정보통신컴퓨터공학부

### Adhesion of Cu on Polycarbonate Modified by O<sub>2</sub> / Ar Plasma Treatment

Jun-kyu Park<sup>†</sup>, Dong-won Kim, Sang-ho Kim\* and Youn-seoung Lee\*\*

Department of Materials Engineering, Kyonggi University 442-760

\*Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education 330-860

\*\*Division of Information Communication & Computer Engineering, Hanbat National University 300-717

(2002년 3월 15일 받음, 2002년 9월 14일 최종수정본 받음)

**Abstract** In this study, the polycarbonate surface was treated by O<sub>2</sub> / Ar gases plasma for the enhancement of adhesion with Cu electrode. From the point of view of hydrophilicity and the functionality, the micro-roughness, new functional groups and oxygen content of the polycarbonate surface were increased by the O<sub>2</sub> / Ar gases plasma treatment. The Cu films deposited on the as-received polycarbonate were easily detached while, after the O<sub>2</sub> / Ar gases plasma treatment the adhesive Cu films on polycarbonate could be obtained. These results can be explained that the polycarbonate had a hydrophilic surface with uniform micro-roughness and new functional groups by O<sub>2</sub> / Ar gases plasma treatment. Therefore, O<sub>2</sub> / Ar gases plasma treatment is a promising method for improvement of adhesion between polycarbonate and Cu electrode.

**Key words** : plasma treatment, surface modification, polycarbonate, adhesion, surface functional group

### 1. 서 론

산업의 고도화와 급속한 기술개발에 따라 고기능, 다기능, 고부가가치를 띤 신소재의 개발이 요구되고 있으며 물질의 표면 및 계면의 물성 개질 기술이 지난 수 십년 동안 많은 발전과 변화를 해오고 있다. 부식, 촉매반응, 마찰, 마모, 경도, 피로, 입자 혹은 전자기파의 방출 및 흡수와 같은 물리적, 화학적 반응은 기저물질 (bulk) 보다는 표면 및 계면에서 일어나므로 표면 및 계면의 중요성이 오래 전부터 인식되어져 왔었다. 예를 들어 고분자의 낮은 표면에너지에 의하여 고분자-고분자, 또는 고분자-금속, 또는 고분자-세라믹간의 접착성은 매우 불량하다.<sup>1)</sup> 접착성은 분자차원의 층에 의하여 결정되는 표면성질에 관계되는 것으로 물질의 전체적인 성질을 변화시키지 않고도 표면개질에 의하여 개선할 수 있다. 이러한 표면개질 방법 중 플라즈마 처리법은 저온 건식 방법으로 기저물질의 물성에는 영향 없이 반응이 표면층에 국한되어 균일하게 일어나므로 처리된 표면을 안정하게 다룰 수 있음과 동시에 저온에서 안정한 모든 물질을 처리할 수 있어 표면처리 폭 넓은 장점을 지니고 있다.<sup>2~6)</sup>

한편, 현재 TFT-LCD 패널 등에 널리 사용되고 있는 폴리카보네이트 (polyesters of carbonic acid, PC) 는 높은

가열 변형온도와 저 흡수율 및 저 크리프와 고 강도의 고유의 특성을 가지며, 우수한 투명성과 내충격성, 양호한 내구성 등의 특성을 가지고 있어 전자 및 전기 재료 응용분야에 광범위하게 사용되고 있다. 특히 유리 섬유, 탄소 섬유로 강화된 광반사 그레이드는 95% 이상의 광투과율을 가지고 있어 유리 대체품으로 적합하다. 반면 폴리카보네이트가 전기적 소자나 LCD 패널로서 보다 실용적으로 사용되기 위해서는 금속과의 접착력이 우수하여야 하며, 금속과의 접착력이 좋지 않을 경우 접합 후 떨어지게 되어 소자의 직접적 불량원인이 된다. 따라서 많은 연구그룹에서 플라즈마, 이온선 조사 등의 방법을 통하여 폴리카보네이트의 표면특성을 변화시킴으로서 Al, Au 등의 금속 및 세라믹과 폴리카보네이트의 접착력을 향상시키려는 연구를 꾸준히 수행하여 왔다.<sup>7~12)</sup> 이들 결과에 따르면, Ar<sup>+</sup> 이온만으로 폴리카보네이트의 표면만을 처리하였을 때보다, 산소가스 분위기에서 Ar<sup>+</sup> 이온처리를 하였을 때 금속과 폴리카보네이트와의 접착력이 보다 증대되고 있다.<sup>7~9)</sup> 그러나 이온처리에 대한 체계적인 표면분석에 대한 결과는 부족한 상태이며, O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면개질 후 폴리카보네이트와 구리 금속간의 계면특성과 접착상태를 규명한 논문은 아직까지 발표되고 있지 않았다. 따라서 본 연구에서는 엔지니어링 플라스틱인 폴리카보네이트와 구리전극을 증착시키기

<sup>†</sup> E-mail: juni0516@empal.com

위하여 불활성가스인 Ar과 활성가스인 O<sub>2</sub>를 사용하여 플라즈마 표면개질을 수행하여, 플라즈마 표면개질에 따른 폴리카보네이트 표면에서의 물리적 효과와 계면에서의 화학적 효과를 규명하고자 하였다. 또한 불활성 가스인 Ar과 활성가스인 O<sub>2</sub>를 사용하여 플라즈마 표면개질한 후에 구리 박막을 in-situ 증착한 경우, 현재 이동 통신 단말기의 전자과 차폐법으로 사용화 되어 사용되고 있는 기존의 물리적, 화학적 전처리 후 구리박막 형성 방법보다 밀착력 실험을 통하여 우수한 접착력을 가지고 있음을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편 준비

본 연구에서는 저온플라즈마 표면개질 공정을 이용하여 산업용 폴리카보네이트와 금속박막층의 접합에 의한 구리 전극의 결합력을 증진시키기 위해 산업용 폴리카보네이트 시편을 2 cm × 2 cm의 크기로 절단한 다음 표면개질 공정 중에 영향을 줄 수 있는 이형제, 먼지, 기름때 등을 에틸 알콜과 물의 혼합용액으로 1 kW, 10분간 초음파 세척하였으며, outgassing으로 인한 저온 플라즈마 표면개질 공정 중 발생할 수 있는 변수를 줄이기 위해 대략 70 °C 정도에서 30분 이상 진공 건조 하여 플라즈마 개질용 시편을 준비하였다.

### 2.2. 저온 플라즈마 표면개질 장비 및 표면처리

저온 플라즈마 표면개질 및 스퍼터 장비는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 반응로(chamber), RF 전원공급장치(RF Power supply : 13.56 MHz, RFX 1250), DC 전원공급장치(1KW), 진공배기계(vacuum pump system), 전기 제어장치, 6 inch 크기의 대면전극 등으로 구성되어 있고, 물리적인 스퍼터 식각, 화학적 활성화 및 화학 결합들의 우수한 특성들을 복합시켜 표면을 개질하고, 금속박막을 in-situ 스퍼터 증착시킬 수 있는 장치이다. 또한 본 연구에서 저온 플라즈마 표면개질에 의한 폴리카보네이트와 금속막 코팅층간의 접착력 향상을 위하여 방전전력을 RF 50 W ~ 200 W, 반응기내 압력을 50 mTorr. ~ 150 mTorr. 그리고 처리시간을 2분 ~ 14분간 유지하면서 불활성 가

스(Ar)와 반응성 가스(O<sub>2</sub>)를 주입하여 저온 플라즈마 표면개질을 수행하였다. 또한 플라즈마 표면개질에 의한 폴리카보네이트와 구리 박막간 밀착력 실험을 위해 플라즈마 표면개질된 폴리카보네이트 시편 위에 DC 스퍼터 장비를 이용하여 DC 600 V, 5 mTorr., 20분간 1μm 두께의 구리 박막을 in-situ 증착하였다.

### 2.3. 표면개질 특성분석

박막의 표면 또는 계면 거칠기는 물성을 결정하는 중요한 인자로서 작용한다. 따라서 거칠기를 정확하게 정량화하는 작업이 매우 중요할 수밖에 없다. 본 연구에서는 플라즈마 표면개질에 의한 표면거칠기 변화를 알아보기 위하여 SEM (scanning electron microscope), AFM (atomic force microscope)을 이용하여 표면처리에 의한 표면 거칠기를 분석하였다. AFM의 측정영역은 10 μm × 10 μm로 하였고 주사속도는 1 Hz이었다. 사용된 팁의 종류는 PSI Ultralever 0.6 μm이고 접촉방식을 사용하였다. 또한 플라즈마 표면처리 후 폴리카보네이트의 표면화학 성분변화를 알아보기 위해 광전자 분석기(x-ray photoelectron spectroscopy ; XPS)를 이용하여 분석하였다. 기기는 PHI Model 5700 Multi Technique Systems를 사용하였고, X-ray 원은 단일파장 Al Kα(1486.6 eV)를 사용하였으며, 광전자의 에너지를 분석하기 위한 pass energy는 23.5 eV, 시료와 분석기와의 각도는 45°로 고정시켰다. 이때 진공도는 2 × 10<sup>-10</sup> Torr.이었다. 전기적으로 절연체인 폴리카보네이트를 분석할 때 발생할 수 있는 charging 효과를 제거하기 위하여 전자선 중화장치를 사용하였으며, core-level의 결합에너지는 순수한 고분자에 대해서는 carbonyl O1s(532.5 eV), 그리고 구리증착 후에는 Cu2p<sub>3/2</sub>(932.6 eV)를 기준으로 모든 피크를 보정하였다.<sup>13)</sup> 또한 폴리카보네이트와 금속박막간의 밀착력 실험을 위하여 플라즈마 스퍼터 장비를 이용하여 1 μm 두께의 구리 박막을 증착 후 한국 산업규정 KSA 1528규정에 의하여 스카치 테이프(3M scotch 810, 895, 550, width 19 mm)를 구리 박막 위에 기포가 생기지 않도록 주의하여 접착시킨 후 대략 60° 정도의 기울기로 벗겨내어 플라즈마 표면개질에 의한 폴리카보네이트(고분자)와 구리 박막(금속층)간의 밀착력을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 플라즈마 표면개질에 의한 폴리카보네이트의 표면 구조

저온 플라즈마 표면개질은 폴리머의 기저 물질에는 변화를 주지 않으면서 표면에 존재하는 불순물들만을 제거하는 표면세정 효과와 폴리머 표면을 물리적으로 식각하는 버핑 특성을 지니고 있어 폴리머와 금속막 코팅층간의 밀착력을 증진시키는 효과를 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>14)</sup> 따라서 본 실험에서는 플라즈마 처리에 따른 폴리카보네이트 표면 거칠기의 변화를 살펴보기 위하여 실온에서 방전전력 RF 100 W, 100 mTorr., 10 min, O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스의 비율 2 / 5로 플라즈마 표면처리하여 플라즈마 처리 전·후의

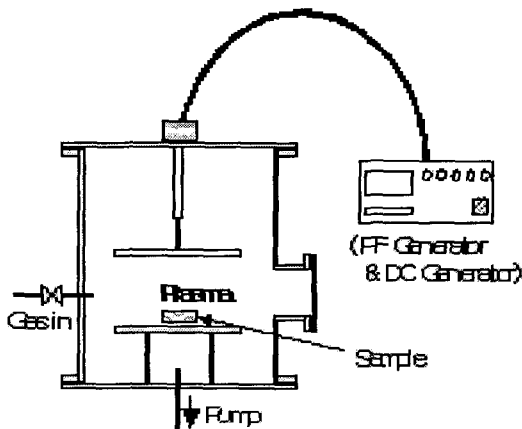
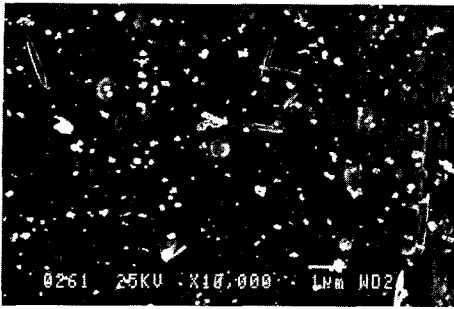
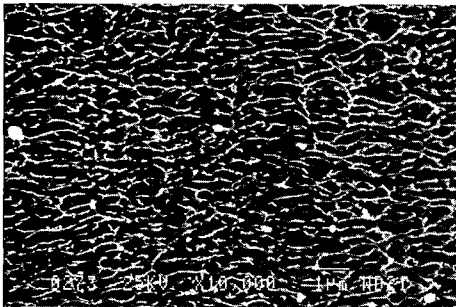


Fig. 1. Schematic of plasma surface treatment and sputter system.



(a) Polycarbonate before plasma treatment



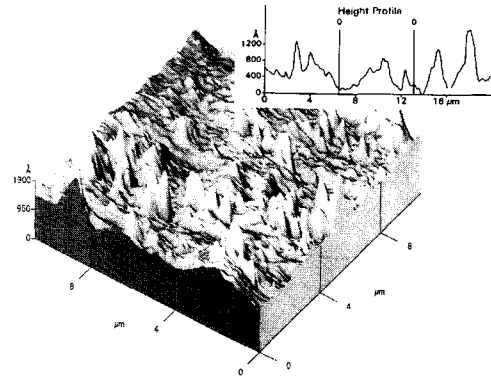
(b) Polycarbonate after O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment

Fig. 2. SEM surface of polycarbonates (10,000 ×). (a) polycarbonate before plasma treatment (b) polycarbonate after O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment.

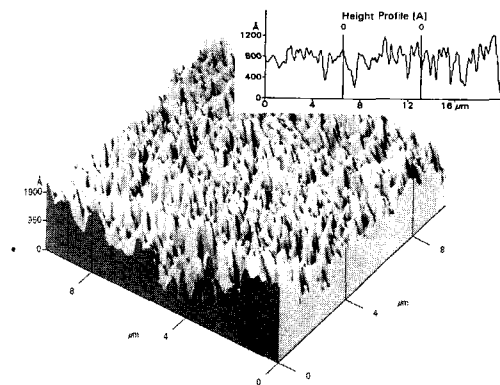
미세구조를 주사전자 현미경과 AFM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 2는 플라즈마 처리 전, 후 폴리카보네이트의 표면 미세구조를 나타낸 결과로서, 폴리카보네이트는 플라즈마 표면처리에 의해 표면이 전반적으로 균일하게 표면의 거칠기가 증가하였음을 2차원적으로 보여 주고 있다. 또한 Fig. 3에서 알 수 있듯이, 플라즈마 표면처리 후 폴리카보네이트 표면에 적당한 깊이로 형상에 관계없이 균일하게 버핑되어 있는 것을 알 수 있으며, 플라즈마 표면처리 후 균일하고 치밀한 요철이 형성된 것을 알 수 있다. 이와 같은 표면 거칠기 변화는 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면개질 공정의 초기에 나타나는 현상으로 에칭 현상과 거의 동시에 발생한다. O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리에 의한 이러한 물리적인 버핑 효과는 플라즈마 내에서 활성화된 이온, 전자와 라디칼 등이 폴리카보네이트 표면의 연결고리나 말단기를 절단하여 불안정한 상태의 연결고리나 가지를 형성하게 되어, 1차적으로 물리적인 결합 면적을 증가시키고 (zipper 효과), 균일하고 치밀한 버핑 효과에 의해 요철을 형성 (anchor 효과) 함을 알 수 있다.

3.2. 플라즈마 표면개질에 의한 폴리카보네이트의 화학적 특성

일반적으로 플라즈마 표면개질된 고분자 표면은 플라즈마의 높은 에너지를 얻어 생성된 자유 라디칼에 의해 활성점이 표면에 존재하여 반응이 끝난 후 반응기내에 존재하는 산소분자와 재배열 (rearrangement) 과 재결합 (cross-linking) 하여 카르보닐 (-C=O), 카르복실 (-COOH), 알



(a) Polycarbonate before plasma treatment



(b) Polycarbonate after O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment

Fig. 3. AFM surface morphologies of polycarbonates (10 μm × 10 μm). (a) polycarbonate before plasma treatment (b) polycarbonate after O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment.

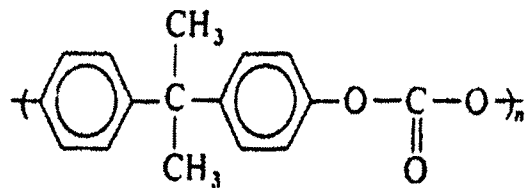


Fig. 4. Molecular structure of polycarbonate(PC).

데히드 (-CHO) 그룹 등의 산소 극성 작용기 (functional group) 들이 도입되며, 이러한 친수성 (hydrophilic) 작용기의 형성은 재료의 표면에너지를 증가시키며, 이렇게 증대된 표면에너지에 의한 다른 물질과의 밀착력 증가에 기여하는 것으로 알려져 있다.<sup>15)</sup> 따라서 본 연구에서는 광전자 분석기 (XPS) 를 이용하여 플라즈마 표면개질에 따른 폴리카보네이트의 표면 화학 성분변화 및 표면 분자 구조변화를 분석하였다.

3.2.1. 폴리카보네이트의 화학구조

본 연구에서 사용한 실제 산업용 폴리카보네이트는 Fig. 4와 같은 화학구조를 가지고 있으며, 이와 비슷한 극성 작용기들로 이루어진 구조의 폴리카보네이트의 referecne 스

Table 1. Comparison of peak areas with references using C1s spectrum fitting of peaks in Fig. 5 obtained from polycarbonate without plasma treatment.

	aromatic 탄소 (284.5 eV)	C-C 및 C-H 그룹 (285 eV)	C-O 그룹 (286.2 eV)	-O-(C=O)-O- 그룹 (290.4 eV)
Fig. 5의 면적비	52.29 %	34.16 %	10.54 %	3.01 %
Reference <sup>16)</sup>	59.00 %	22.00 %	11.00 %	8.00 %

Table 2. Comparison of peak areas with references using O1s spectrum fitting of peaks in Fig. 6 obtained from polycarbonate without plasma treatment.

	C-O 그룹 (533.95 eV)	C=O 그룹 (532.35 eV)
Fig. 6의 면적비	55.89 %	44.11 %
Reference <sup>16)</sup>	66.00 %	34.00 %

펙트럼<sup>16)</sup>을 기초로 하여 fitting한 결과, 본 실험에 사용한 산업용 폴리카보네이트의 C1s 스펙트럼은 Table 1에서와 같이 산소와 직접 접하여 있지 않은 aromatic 탄소 (284.5 eV)와, CH<sub>3</sub>-C-CH<sub>3</sub> 그룹으로부터 생기는 aliphatic C-C 및 C-H 그룹 (285 eV)들과 산소와 접하여 있는 aromatic 탄소의 C-O 그룹 (286.2 eV), 그리고 -O-(C=O)-O- 그룹 (290.4 eV)들로 구성되어 있으며, O1s 스펙트럼은 Table 2에서와 같이 -O-(C=O)-O- 그룹에서 생기는 C-O 결합 (533.9 eV)과 C=O 결합 (532.3 eV)에 의한 이중 피크(double peak)로 구성되어 있다. 또한 폴리카보네이트의 결합 피크들의 강도는 분자구조의 stoichiometric fractional composition에 직접적으로 비례하기 때문에 플라즈마 표면처리 되기 전의 폴리카보네이트에 대한 C1s와 O1s 스펙트럼에서 나타나는 피크들의 면적비를 Table 1과 Table 2에 비교하였다. Table 1로부터, 본 실험에서 사용한 실제 산업용 폴리카보네이트는 일반적인 reference 스펙트럼에 비해 C-H 그룹이 보다 많이 존재하고, -O-(C=O)-O- 그룹이 비교적 부족한 상태로 있음을 알 수 있으며, Table 2의 O1s 스펙트럼에서 reference 스펙트럼은 C-O : C=O의 면적비가 거의 2 : 1 이지만, 본 실험에 사용한 산업용 폴리카보네이트는 C-O : C=O의 면적비가 거의 1.3 : 1 정도로 reference 폴리카보네이트에 비하여 표면에 C=O 그룹이 많이 형성되어 있다는 것을 볼 수 있다. 이러한 보다 많은 폴리카보네이트 표면의 C=O 그룹 형성은 시료의 공기중에서의 노출 때문인 것으로 생각되어진다.

3.2.2. 플라즈마 표면개질에 의한 폴리카보네이트의 화학결합 형태

일반적으로 폴리머에 Ar<sup>+</sup> 플라즈마 표면처리를 하였을 때, 폴리머 표면의 탄소비는 증가하고 산소를 포함한 그룹들이 급격히 감소하여 표면을 비정질화(amorphization)시키는 것으로 알려져 있다.<sup>16)</sup> 즉, Ar<sup>+</sup> 플라즈마 표면처리로 인하여 폴리머 표면에 있는 산소 극성 작용기들을 떼어내어 본래의 분자구조와 다른 amorphous 탄소를 형성시킨다는 것이다. 그러나 본 실험에서는 Fig. 5의 C1s 스펙트럼

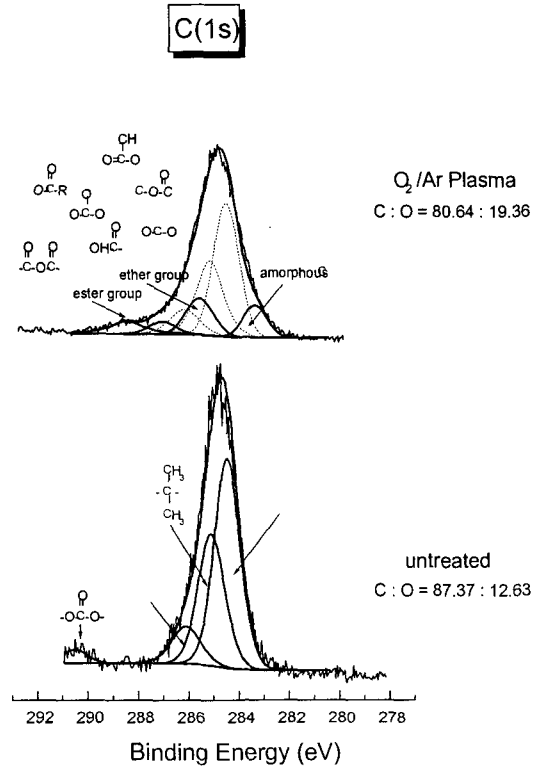


Fig. 5. C1s XPS spectra of the untreated PC film and the PC film after O<sub>2</sub> / Ar gases plasma treatment.

펙트럼 분석과 Fig. 6의 O1s 스펙트럼 분석에서와 같이, O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리 후 폴리카보네이트 표면의 탄소의 조성비는 감소하고 산소의 조성비는 대략 1.5배 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리에 의해 모재인 폴리카보네이트 내의 극성 작용기들과 반응기 내의 산소가 반응하여 폴리카보네이트 표면에 새로운 산소 극성 작용기로 이루어진 새로운 표면구조를 형성되었음을 의미한다.

O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리에 의해 폴리카보네이트 표면에 새롭게 형성된 극성 작용기(functional group)들을 광전자 분석기(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 이용한 C1s 스펙트럼 변화를 Fig. 5에 나타내었다. O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리 후 C1s 스펙트럼은 285.5 eV와 283.4 eV에 새로운 피크가 형성되고, -O-(C=O)-O- 그룹에 의한 (290.4 eV) 피크는 사라지는 대신에 290 eV ~ 270 eV 사이에 새로운 피크들이 생성되었다. 비록 새롭게 형성된 이들 피크를 명확하게 규명할 수는 없지만, 많은 유사 폴리머들의 극성 작용기가 갖는 결합에너지들과 견주어 볼 때 283.4 eV는

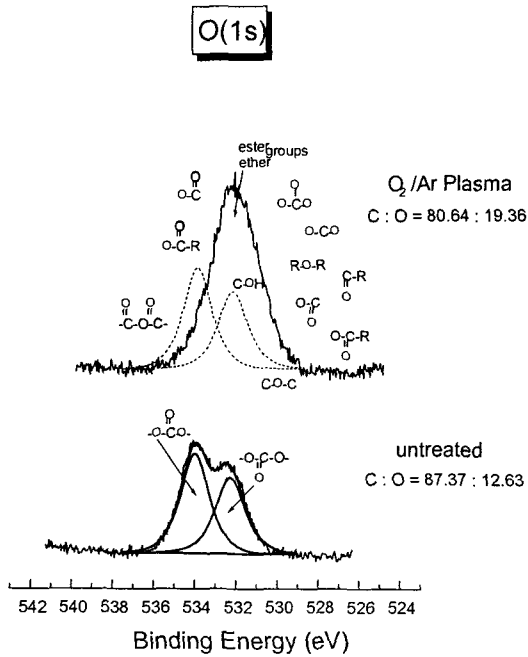


Fig. 6. O1s XPS spectra of the untreated PC film and the PC film after O<sub>2</sub> / Ar gases plasma treatment.

비정질 (amorphous) 탄소, 285.5 eV의 피이크는 에테르 그룹 (ether 타입 탄소: 산소와의 단일 결합을 포함한 탄소), 그리고 290 eV ~ 270 eV 사이에 넓게 분포하는 새로운 피이크들은 에스테르 그룹 (ester 타입 탄소: 산소와의 이중결합을 포함하는 탄소)에 해당이 된다. 이러한 C1s 스펙트럼 결과에 의하면, O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면 처리로 인하여 폴리카보네이트의 표면구조가 깨지면서, 표면처리 공정에 공급되는 산소와 반응하여 Fig. 5에 나타내어진 것과 같은 새로운 에테르(-O-) 및 에스테르(-(C=O)-O-) 그룹을 형성하고 미처 반응하지 못한 경우에는 비정질 탄소로 존재하는 것으로 여겨진다. 또한 Fig. 6은 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리 후 O1s 스펙트럼 변화를 나타낸 것으로 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리의 이중 피이크는 사라지고, 스펙트럼의 중심이 532 eV의 낮은 에너지로 이동하면서 넓어졌으며, 유사 폴리머들의 극성 작용기의 결합에너지들과 비교해 볼 때, O1s 주 피이크는 non-aromatic 에테르(-O-) 및 에스테르(-(C=O)-O-) 그룹들로 형성된 것을 알 수 있다. 이와 같이 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리에 의해 폴리카보네이트 표면의 연결고리나 말단을 절단하여 불안정한 상태의 고리나 가지가 형성되고, 폴리카보네이트 표면에서 떨어져 나온 불안정한 극성 작용기를 가진 분자들과 혼합가스 내의 산소들이 재배열과 재결합을 이루게 됨에 따라 폴리카보네이트 표면에서 에테르와 에스테르 그룹과 같은 산소 극성 작용기들이 형성되는 것으로 여겨진다.

3.3. 플라즈마 표면개질에 의한 폴리카보네이트와 구리 박막의 밀착력

본 연구는 불활성가스인 Ar과 활성가스인 O<sub>2</sub>를 사용하여 엔지니어링 플라스틱인 폴리카보네이트 플라즈마 표면개질을 수행하여 구리박막을 증착하여 밀착력을 향상시키

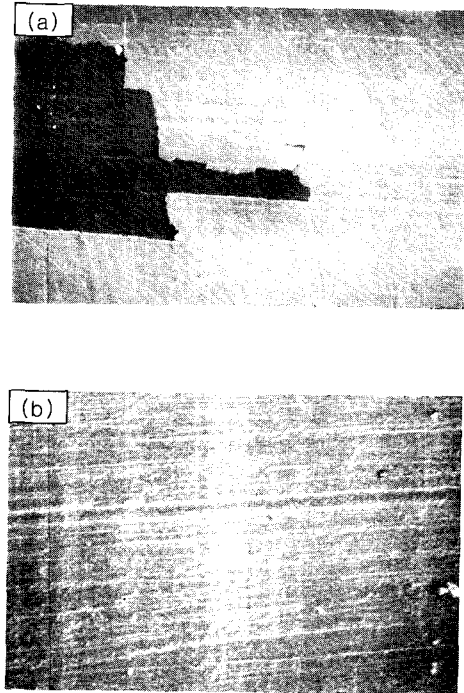


Fig. 7. SEM surface of Cu thin films after peel test (500 ×). (a) Surface of Cu thin film on polycarbonate without plasma treatment (b) Surface of Cu thin film on polycarbonate with O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment.

기 위한 것이다. 따라서 본 실험에서는 폴리카보네이트와 금속박막간의 밀착력 실험을 위하여 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면개질한 폴리카보네이트 시편과 플라즈마 표면개질 하지 않은 시편 위에 스퍼터 장비를 이용하여 각각 1 μm 두께의 구리를 증착 후, 한국 산업규정 KSA 1528규정에 의하여 밀착성을 조사하였다. Fig. 7은 RF 100 W, 100 mTorr., 10분간 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면개질한 폴리카보네이트 시편과 플라즈마 표면개질 하지 않은 시편의 밀착력 실험을 한 후의 박막 표면의 미세구조 변화를 관찰한 결과이다. 결과에서 플라즈마 처리되지 않은 시편의 경우 밀착력 테스트에 의해 구리박막이 벗겨짐을 관찰할 수 있지만, O<sub>2</sub> / Ar 가스 플라즈마 표면개질한 후 구리박막을 증착한 경우에는 밀착력 테스트 후에도 구리박막이 떨어져 나가지 않고 남아 있음을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 O<sub>2</sub> / Ar 가스 플라즈마를 이용한 표면개질한 시편이 처리하지 않은 시편에 비해 밀착력이 우수함을 설명하여 준다.

한편, 휴대용 단말기의 전자차폐용으로 사용되어온 기존의 금속박막 코팅방법은 유기용제를 이용하여 물리·화학적으로 기판을 전처리 한 후 스프레이 방식에 의하여 폴리카보네이트 위에 구리박막을 코팅한 것이다. 이러한 기존의 물리·화학적 전처리 후 스프레이 방식에 의한 구리박막은 저렴한 제조단가, 간단한 제조공정 등의 장점이 있지만, 기존의 물리·화학적 전처리에 후 2차 오염원의 발생에 따른 2차 공정이 필요하며, 피복특성이 나쁘고, 불균일한 공정을 야기시키며, 구리박막이 쉽게 박리 되는 단점이 있다. 이러한 기존의 스프레이 방식으로 코팅된 시편과 본 실험에 의

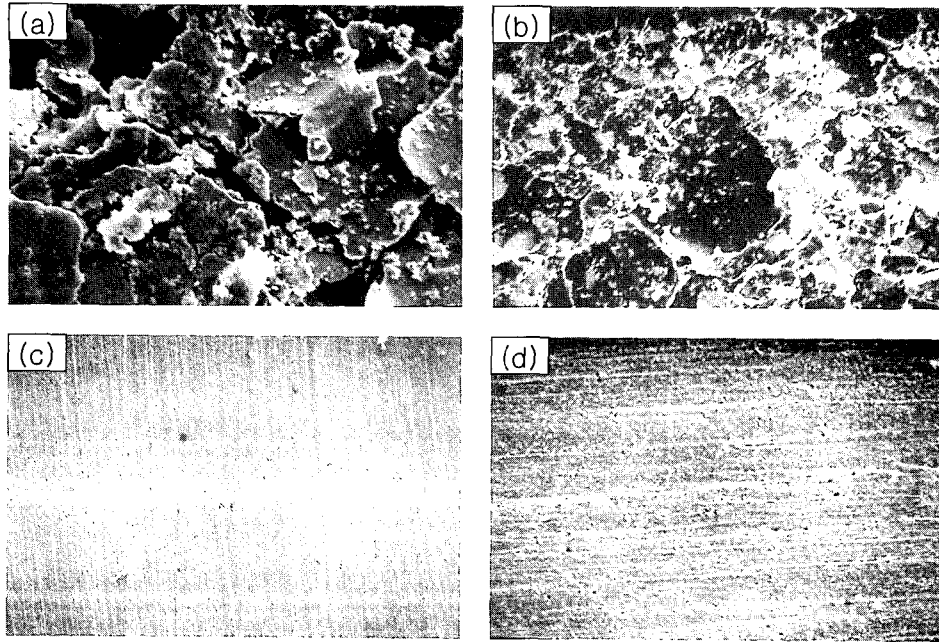


Fig. 8. SEM surface of Cu thin films (500 ×). (a) Spray specimen on pristine PC before peel test (b) Spray specimen on pristine PC after peel test (c) Sputter specimen on PC by O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment before peel test (d) Sputter specimen on PC by O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment after peel test.

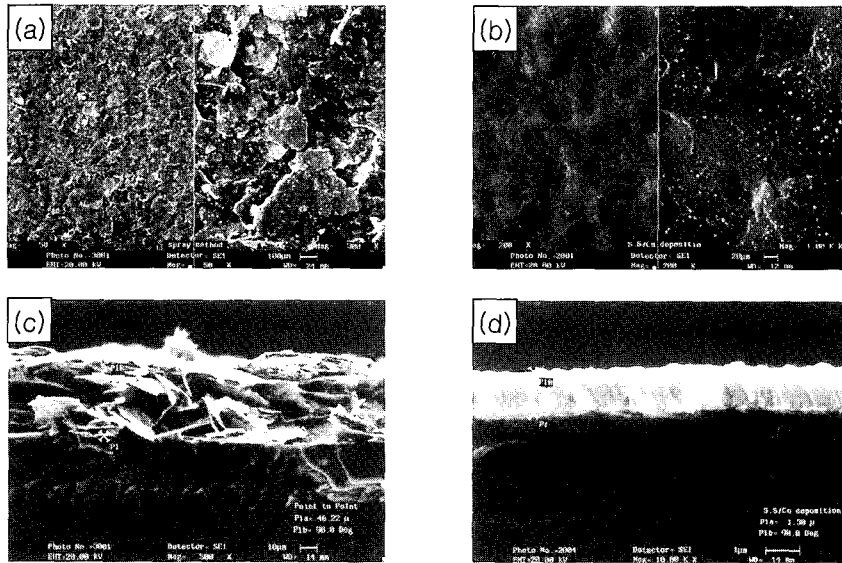


Fig. 9. SEM surface of Cu thin films made by Spray method and Sputter method. (a) Surface of Cu thin film by spray method (b) Surface of Cu thin film by sputter method after O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment (c) Cross-section of Cu thin film by spray method (d) Cross-section of Cu thin film by sputter method after O<sub>2</sub> / Ar plasma treatment.

한 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면개질 후 스퍼터 장비를 이용하여 1 μm 두께로 증착된 구리박막의 밀착력 실험 후 미세구조를 Fig. 8에 비교 분석하였다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 기존의 물리·화학적 처리후 스프레이 방식으로 증착된 구리박막은 모재로부터 박막이 벗겨져 나가 모재 표면이 거칠게 드러나 보이는 반면, O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마로 표면처리된 폴리카보네이트 위에 스퍼터 방식으로 증착된 구리박막은 폴리카보네이트 기판으로부터 떨어져

나가지 않고 박막이 그대로 조밀하게 유지되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 9은 물리·화학적으로 표면처리된 폴리카보네이트 위에 스프레이 방식으로 증착된 구리박막과 O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마로 표면 처리된 폴리카보네이트 위에 스퍼터 방식으로 증착된 구리박막의 계면 및 표면의 균일성과 치밀성을 주사전자 현미경을 통하여 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이, O<sub>2</sub> / Ar 혼합가스 플라즈마 표면처리 후 구리박막을 증착한 시편의 경

우, 표면과 계면이 보다 균일하고 치밀한 박막구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 이러한 박막의 표면 또는 계면 특성은 밀착력과 같은 물성을 결정하는 중요한 인자로서 작용한다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과들을 종합하여 보면,  $O_2 / Ar$  혼합가스 플라즈마 표면개질한 후 구리박막을 증착한 시편의 밀착력은  $O_2 / Ar$  혼합가스 플라즈마 표면개질에 의하여 폴리카보네이트 표면에 물리적으로 균일하고 치밀한 요철이 형성되는 anchor 효과와 표면적이 극대화되는 zipper 효과를 나타내었고, 화학적으로 새로운 극성 작용기 즉, non-aromatic 에테르(-O-)와 에스테르(-C(=O)-O-) 그룹 등의 산소 극성 작용기들이 형성되며, 이러한 산소 극성 작용기가 많이 형성된 폴리카보네이트 표면 위에 구리박막을 증착 시키면, 구리박막과 산소 극성 작용기들이 서로 화학결합을 촉진하여 계면에서 구리 산화물을 형성<sup>17)</sup>하게 됨에 따라 폴리카보네이트와 구리박막간의 밀착력이 증진되는 것으로 여겨진다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 엔지니어링 플라스틱인 폴리카보네이트와 금속박막 접합에 의한 구리전극을 증착 시키기 위하여 불활성가스인 Ar과 활성가스인  $O_2$ 를 사용하여 플라즈마 표면개질을 수행하여, 플라즈마 표면개질에 따른 물리적 효과와 화학적인 효과를 규명하였다. AFM과 SEM 결과에 의하면,  $O_2 / Ar$  혼합가스 플라즈마 표면개질에 의해 활성화된 이온, 전자 및 라디칼 등은 폴리카보네이트 표면의 연결고리나 말단기를 절단하여 물리적으로 균일하고 치밀한 요철이 형성되는 anchor 효과와 표면적이 극대화되는 zipper 효과를 나타내는 물리적인 효과를 보였으며, 광전자 분석결과에 의하면,  $O_2 / Ar$  혼합가스 플라즈마 표면 전처리 후 산소 함량이 증대되었으며, 이것은 non-aromatic 에테르(-O-)와 에스테르(-C(=O)-O-) 그룹 등의 새로운 산소 극성 작용기를 생성하여 구리박막 증착의 화학적인 결합을 증진시키는 화학적인 효과를 가져왔다.

$O_2 / Ar$  혼합가스 플라즈마 표면처리 후 폴리카보네이트와 구리 박막간의 접착력은 표면처리하지 않은 시편에 비해 증대되었는데 이것은 앞에서 밝힌 플라즈마 표면처리에 의해 물리적 효과와 화학적 효과에 의한 폴리카보네이트 / 구리박막 간의 결합력 증진이 복합되어 나타났기 때문이다. 또한 이동통신 단말기의 전자파 차폐를 위하여 사용되는 기존의 폴리카보네이트의 물리·화학적 전처리 후 구리 스프레이 방법에 비해 본 연구에서 개발된  $O_2 / Ar$  혼합가스 플라즈마 표면처리 후 스퍼터 방식에 의한 in-situ 구리박막

증착 방법이 보다 더 밀착력이 우수한 것으로 판명되었다.

#### 참 고 문 헌

1. J.L. Droulas, Y. Jugnet, and T.M. Due, Metallized plastics 3 edited by K.L. Mittal and J.R. Susko, Plenum press, New York, pp. 303~318 (1989).
2. H. Yasuda, "Plasma Polymerization", Academic Press, Orlando, FL (1985).
3. E.T. Kang, K.L. Tan, K. Kato, Y. Uyama and Y. Ikada, Macromolecules, **29**, 6872 (1996).
4. A. Nihlstrand, T. Hjertberg and K. Johansson, Polymer, **38**, 3581 (1997).
5. J.R. Chen and T. Wakida, J. Appl. Polym. Sci., **63**, 1733 (1997).
6. R.J. Good, J. Adhesion Sci. Technol. **6**(12), 1269 (1992).
7. Seok-Keun Koh, Seok-Kyun Song, Won-Kook Choi, Hyung-Jin Jung, and Sung-Nam Han, J. Mater. Res., **10**, 2390 (1995).
8. Jun-Sik Cho, Won-Kook Choi, Ki Hyn Yoon, Hyung-Jin Jung, and Seok-Keun Koh, Mat. Res. Soc. Symp. Pro. **396**, 341 (1996).
9. Won Kook Choi, Seok-Keun Koh, and Hyung-Jin Jung, J. Vac. Sci. Technol. **A14**, 2366 (1996).
10. M. Keil, C.S. Rastomjee, A. Rajagopal, H. Sotobayashi, A.M. Bradshaw, C.L.A. Lamont, D. Gador, C. Buchberger, R. Fink, and E. Umbach, Appl. Surf. Sci. **125**, 273 (1998).
11. M. Charbonnier, M. Alami, M. Romand, J.P. Girardeau-Montaut, M. Afif, Appl. Surf. Sci. **109/110**, 206 (1997).
12. Archita Patnaik and Changlin Li, Appl. Surf. Sci. **140**, 197 (1999).
13. J.O. Olowolafe, J. Li and J.W. Mayer, J. Appl. Phys., **68** (12), 6207 (1990).
14. N. Inagaki, S. Tasaka, H. Kawai and Y. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci., **64**, 831 (1997).
15. N. Inagaki, S. Tasaka and H. Kawai, J. Appl. Polym. Sci., Polymer, Chem. Ed., **33**, 201 (1995).
16. G. Beamson, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymer, Wiley, New York, pp.180 (1992).
17. Y.S. Lee and C.N. Whang, J. Korea Vacuum Society **6**, 187 (1997).