



## 폴리카보네이트에서의 표면개질 조건과 DC-Bias Sputtering 증착에 따른 Cu 밀착성

배길상<sup>a</sup>, 엄준선<sup>a</sup>, 이인선<sup>a</sup>, 김상호<sup>a\*</sup>, 고영배<sup>b</sup>, 김동원<sup>b</sup>

<sup>a</sup>한국기술교육대학교 신소재공학과, <sup>b</sup>경기대학교 재료공학과

### Adhesion of Cu on Polycarbonate with the Condition of Surface Modification and DC-Bias Sputtering Deposition

Kil-Sang Bae<sup>a</sup>, Jun-Sun Eom<sup>a</sup>, In-Seon Lee<sup>a</sup>, Sang-Ho Kim<sup>a\*</sup>,  
 Young-Bae Ko<sup>b</sup>, Dong-Won Kim<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education,  
 330-708, Chungnam, Chonan, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Science Engineering, Kyonggi University, 442-760,  
 Kyonggi, Suwon, Korea

(Received 1 December 2003 ; accepted 3 February 2004)

#### Abstract

The enhancement of adhesion for Cu film on polycarbonate (PC) surface with the Ar/O<sub>2</sub> gas plasma treatment and dc-bias sputtering was studied. The plasma treatment with this reactive mixture changes the chemical property of PC surface into hydrophilic one, which is shown by the variation of contact angle with surface modification. The micro surface roughness that also gives the high adhesive environment is increased by the Ar/O<sub>2</sub> gas plasma treatment. These results were observed distinctly from the atomic force microscopy (AFM). The negative substrate dc-bias effect for the Cu adhesion on PC was also investigated. Accelerated Ar<sup>+</sup> ions in sheath area of anode bombard the bare surface of PC during initial stage of dc bias sputtering. PC substrate, therefore, has severe roughen and hydrophilic surface due to the physical etching process with more activated functional group. As dc-bias sputtering process proceeds, morphology of Cu film shows better step coverage and dense layer. The results of peel test show the evidence of superiority of bias sputtering for the adhesion between metal Cu and PC.

*Keywords : Cu adhesion, Surface modification, Polycarbonate, Surface roughness, DC-bias sputtering*

## 1. 서 론

소재 물성을 개선하는 방법으로 모재 전체의 특성을 변화시키기보다는 표면이나 계면만의 특성을 변화시키는 것이 보다 효과적일 경우가 많다. 이종물질간의 밀착성은 모재보다는 자유표면상의 분자 또는 원자들의 결합에 좌우된다. 특히 금속-고분자간의 밀착성은 고분자의 낮은 표면에너지 때문에 매우 저조한 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 밀착성은 결국

이종물질간의 접착력의 척도로 표현되는데 본 연구에서는 금속박막-고분자 기관간의 접착력의 문제로 압축된다. 따라서 이종물질 간 밀착성을 높이기 위하여 표면특성을 변화시키는 점에 있어서는 금속박막보다는 기관으로 작용하는 고분자 표면층의 개질이 유리하다. 왜냐하면 박막의 경우는 최표면층의 변화라 할지라도 박막 전체의 특성을 좌우할 정도로 심각한 변화를 동반하는 것이 보통이다. 즉 밀착성을 향상시켰어도 기타의 물리 화학적 특성이 변할 소지가 있어서 바람직하지 못한 경우가 발생할 수 있다. 그러나 기관의 경우는 표면층만을 개

\*Corresponding author. E-mail : shkim@kut.ac.kr

질시키면 모재 자체의 특성은 그대로 유지하면서 밀착성을 증가시킬 수 있으므로 본래의 물성을 보존할 수 있다.

표면 개질 방법으로는 코로나방전<sup>2)</sup>, 화염열처리, 화학반응 등에 의한 것이 있으나 표면층을 국소적으로 균일하게 처리할 수 있고 조절이 용이한 방법으로는 저온 건식의 플라즈마 처리법<sup>3)</sup>이 대표적이다. 현재 liquid crystal display(LCD) 외장재나 이동통신 단말기 등에 적용되는 PC는 고분자로서 높은 기계적 강도와 내구성을 가지고 있으며 특히 전기, 전자, 광학 산업에 높은 응용 가치를 지니고 있다. 그러나 이동통신 단말기의 경우 전자기파 차폐를 위해서 전도성이 높은 Ag나 Cu등을 증착시켜야 하는데, polycarbonate(PC)가 전기재료나 광학재료에 효과적으로 적용되기 위해서는 이미 앞서 언급한대로 금속박막 또는 후막과의 밀착도를 증진시켜야 하는 과제가 뒤따르게 된다. 따라서 본 연구에서는 기존의 스프레이 방식과 비교하여 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스에 의한 PC 표면 개질의 화학적 특성을 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS)등으로 분석한 선행연구<sup>4)</sup>에 이어 실제적인 표면 개질 효과의 결과들을 보여주는 밀착도의 추이와 개질 전·후간의 최표면층에서의 morphology에 대한 변화를 조사하였다. 그리고 무엇보다도 PC 표면에 Cu의 스퍼터링 증착시 음전위 dc-bias를 인가하여 실용적인 면에서의 밀착성 향상 여부에 대한 효과를 살펴보았다.

본 연구결과 PC의 표면은 역시 이전에 보고된 다른 연구결과<sup>5-7)</sup>와 동일하게 비활성의 Ar<sup>+</sup> 이온만에 의한 플라즈마 처리보다는 Ar 가스에 활성적인 O<sub>2</sub>가 첨가된 경우가 보다 효과적인 개질이 일어났음을 보여주었으며, 특히 Cu 증착 시 양극으로 작용하는 기관에 음전위의 dc-bias를 인가한 경우가 보다 우수한 밀착도를 보인 것으로 나타났다. 더욱 주목할만한 것은 개질 처리 하지 않은 PC나 Ar 가스만으로 표면 처리된 PC에 대해서도 극히 우수한 밀착력을 보여주었다는 점이다. 이는 현재 산업현장에서 PC와 금속막간의 접착력 증가 방안으로 사용중인 primer 도포방식을 대체할 공정으로서의 가능성도 보이고 있어서 지속적인 연구가치가 있는 결과라 할 수 있겠다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 표면개질 및 증착 조건

본 연구에서 이용한 시험용 PC는 주로 이동통신 단말기 케이스에 적용되는 외장재로서 두께는 1 mm

이며 실험에 사용할 수 있도록 2 cm×2 cm의 장방형으로 시편을 준비하였다. 저온 플라즈마법에 의한 표면 개질을 위하여 사전에 PC 시편에 흡착되어있는 유기물이나 이물질 등을 증류수와 알코올에 의한 초음파 세척으로 각각 10분 정도 세정 작업을 실시하였다.

저온플라즈마에 의한 표면개질 처리는 rf 전원공급장치(13.56 MHz)에 의한 chemical vapor deposition (CVD) 반응로에서 실시하였으며, PC 표면 위에 Cu 금속 막의 증착은 역시 rf 전원공급 장치에 의한 스퍼터링 장비를 이용하였다. 표면개질용 반응로에서는 rf 방전전력을 50 W~200 W 범위로 하였으며 진공도는 50 mTorr로 하여 5분~20분 정도 비활성의 Ar 가스와 반응성의 O<sub>2</sub> 가스를 주입하여 주었다. 또한 개질화된 PC에 스퍼터링법으로 Cu를 증착하기 위해서 진공조는 5 mTorr 정도의 Ar 가스 분위기를 유지하였으며, rf 방전전력은 50 W~200 W 정도를 유지하였다. 더불어 Cu증착시 -150 V~-30V 범위의 음전위 dc-bias를 인가하였으며 증착율은 40~45 nm/min을 유지하였다.

### 2.2 특성 분석

반응성 가스 플라즈마 방식으로 고분자층과 직접 반응할 수 있는 화학종 및 극성작용기(functional group)를 형성하는 것은 고분자 재료의 표면층을 친수성 표면으로 변화시켜, 결과적으로 표면에너지를 높이며 물과의 젖음성(wettability)을 높이는 것으로 보고되어 있다<sup>8,9)</sup>. 따라서 실험의 제일 과제로서 표면 활성화와 극성작용기 형성에 영향을 미치는 각 개질 조건에 따른 접촉각의 변화를 분석하여 보았다. 접촉각 측정은 sessile-drop 법의 시스템을 이용하였다.

금속이 증착되는 고분자 재료의 표면 개질에 있어서 표면 거칠기 또한 분석되어야 할 물성 인자 중 하나이다. 본 연구에서 시행된 PC의 표면 분석에는 scanning electron microscope(SEM)와 atomic force microscopy(AFM)등을 이용하였다. 즉 비개질 시편과 Ar만으로 개질 처리한 시편, 그리고 Ar과 O<sub>2</sub> 혼합가스로 개질 처리한 시편으로 분류하여 표면조도 및 표면 상태의 morphology에 대한 차이점을 조사하였다.

이와 같이 여러 개질 조건의 PC 기관들 위에 증착된 Cu박막의 밀착력을 분석하기 위하여 ASTM D3359법에 의한 밀착력 시험을 실시하였다. 즉 증착 시편에 격자 무늬의 cutting-edge부를 내고 스퀘어 테이프를 박막 표면에 기포 없이 부착시킨 후 다시 일정각도와 속도를 유지하며 떼어내었다. 이

때 각 개질 조건에 따라 제작된 Cu/PC 시편들 간에 박막이 벗겨진 부분의 면적비율들을 환산하여 최고의 밀착력을 보인 개질 또는 공정 조건 등을 조사 선별하였다.

### 3. 결과 및 고찰

PC와 같은 고분자 재료에 기능성 박막을 효과적으로 형성하기 위해서는 PC표면 역시 해당 용도에 적합하도록 기능성을 부여해야 한다. 본 연구에서는 Cu 금속의 증착을 중심으로 PC표면과의 밀착도를 향상시키기 위한 표면 개질에 초점을 두었는바, 우선 젖음성의 기능을 식별할 수 있는 접촉각의 결과와 다음으로 표면개질 조건과 스퍼터링 증착조건, 특히 dc-bias에 의한 밀착도 결과에 대하여 고찰하였다.

#### 3.1 개질 조건에 따른 표면 젖음성

재료의 표면이나 자유표면층은 모재의 물성에 따라서 원자들의 연속적인 배열이 단락된 dangling bond의 구조를 보이거나 에너지적으로 불안정한 영역을 이루고 있는 것이 보통이다. 따라서 재료는 표면적을 줄임으로써 과잉의 표면에너지를 저하시키려 한다. 특히 액상과 고상간의 접촉에 있어서 Young 식에 의하면 표면에너지 차이는 고-액 계면간의 접촉각( $\theta$ )에 의한 cosine함수로 나타낼 수 있다. 만약 고상의 표면에너지 값이 액상의 경우보다 커지면  $\cos\theta$  값이 커져서 고상 표면은 친수성을 보이나, 그 표면에너지 값이 액상의 경우보다 작아지면 고상 표면은 소수성을 보이게 된다. 금속 Cu가 증착되는 PC의 표면도 소수성이어서 젖음성을 향상시키기 위해서는 표면층을 친수성으로 개질해야 하는 표면처리법을 활용해야 한다.

본 연구에서 적용된 표면처리법은 진공 중 기체의 분자나 이온 등을 이용하여 산화반응에 의한 표면 활성화를 유도하는 플라즈마 처리법으로서 PC 표면에 극성작용기를 형성시켰다. 이에 대한 화학적 구조와 특성은 선행연구를 통하여 이미 밝힌 바 있다<sup>4)</sup>. 본 연구에서도 비활성인 Ar과 활성인 O<sub>2</sub>의 혼합가스 비율을 변화시켜 반응로 내에서 PC표면에 카르보닐(-C=O), 알데히드(-CHO) 그룹 등의 산소 극성 작용기를 형성시켰다. 이러한 작용기는 친수성으로서 PC 모재의 표면에너지를 증가시키며 바로 이 에너지가 Cu 금속박막과의 밀착력을 증대시키는 역할을 하게 된다<sup>10)</sup>.

이러한 친수성의 표면 개질의 기능성 변화를 확인할 수 있는 물리적 척도로서 앞서 언급한 접촉각

을 측정할 필요가 있다. 접촉각에 영향을 주는 인자로는 표면의 거칠기, 표면의 극성 등이 큰 영향을 주게 된다. 이런 점들을 토대로 하여 본 연구에서는 반응로에서의 플라즈마 방전전력, 혼합가스 중 산소분압, 개질 처리 시간에 따른 접촉각의 변화를 고찰하였다.

#### 3.1.1 플라즈마 방전전력에 따른 접촉각

그림 1은 반응로의 방전전력에 따라 개질 처리한 PC의 접촉각 변화를 나타낸 그림이다. 방전 전력 외에 표면 개질에 영향을 줄 수 있는 Ar과 O<sub>2</sub> 혼합가스의 비는 약 5:1, 개질 처리 시간은 10분 등으로 고정시켰다.

개질 처리하기 전 접촉각은 70도 이상일 정도로 소수성을 보였으나 플라즈마 방전에 의한 개질 처리 후 접촉각은 20도 정도로 현저히 감소하는 경향을 보이는데 100 W 이상에는 16도 정도의 일정치를 보이고 있다. 방전 전력이 증가 되면 우선 플라즈마 내의 산소 양이온이 활성화 되어 극성 작용기의 생성이 많아지게 되고, Ar<sup>+</sup> 양이온도 활성화 되어 극성 작용기를 생성시키는 화학종들의 반응성을 높여 전체적으로 많은 산소 극성 작용기의 생성을 돕는 역할을 하게 된다. 이러한 극성 작용기들은 결국 PC 표면을 친수성으로 만들게 되어 접촉각을 낮추게 된다.

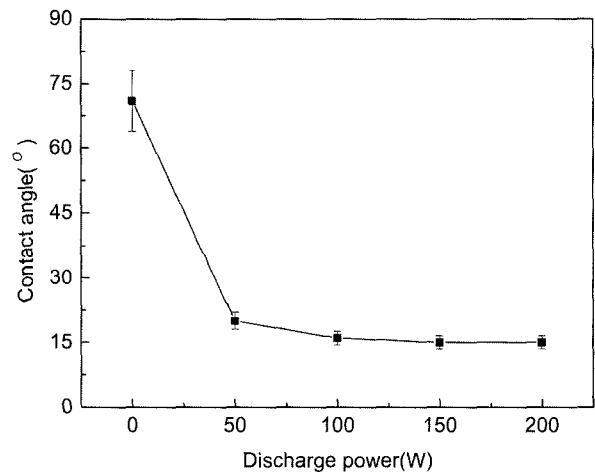


Fig. 1. Variation of contact angle with discharge power.

#### 3.1.2 산소 분압에 따른 접촉각

그림 2는 Ar 가스에 활성가스인 O<sub>2</sub>의 조성비를 변화시키면서 접촉각의 변화를 살펴본 그림이다. 방전 전력이나 개질 처리시간은 각각 100 W와 10분 등으로 일정하게 고정시켰으며 특히 반응로 내의 진공도도 일정하게 유지하였다. 역시 개질 처리 전, 70도 이상의 접촉각은 O<sub>2</sub> 가스가 첨가되면 전체적

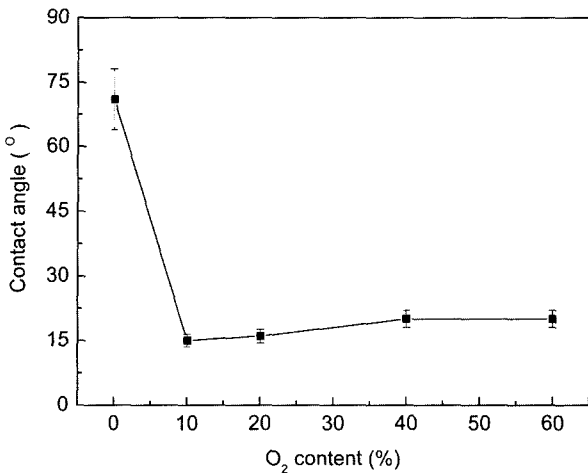


Fig. 2. Variation of contact angle with O<sub>2</sub> content in Ar/O<sub>2</sub> mixture.

으로 15~20도 정도로 감소하는 것을 알 수 있었다. 특히 산소가 10% 정도만 첨가되어도 접촉각이 최저치로 급격히 감소하는 추세를 보여 주고 있으며 20% 이상, 더욱 O<sub>2</sub> 가스가 증가하면 큰 폭은 아니나 접촉각이 오히려 증가하는 양상을 보여주고 있다.

일단 O<sub>2</sub> 가스가 반응로에 주입되면 표면에너지와 젖음성에 영향을 미치는 극성 작용기의 수는 증가하게 된다. 그러나 일정 수준 이상의 비율이 되면 더 이상의 젖음성 향상은 중지되고 오히려 저하되기까지 한다는 것을 알 수 있다. 이는 O<sub>2</sub> 가스의 함량이 지나치게 높아지면 상대적으로 Ar<sup>+</sup> 이온 비율이 축소되어 산소 극성 작용기를 만드는 활성 반응종들의 거동을 오히려 위축시키기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.1.3 개질 처리 시간에 따른 접촉각 플라즈마 개질 처리시간에 따른 접촉각의 변화를

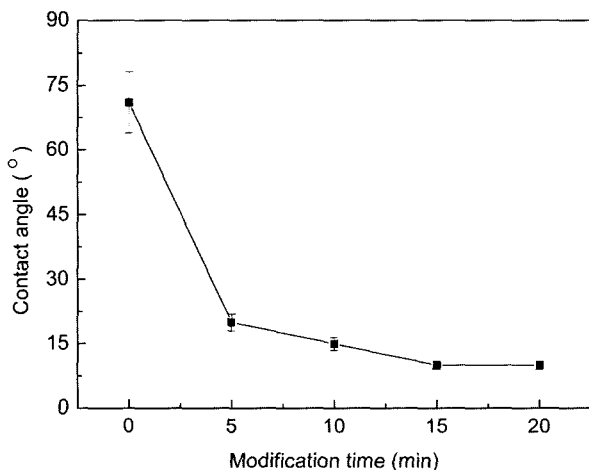


Fig. 3. Variation of contact angle with the elapsed time of modification.

그림 3에 나타내었다. 방전전력은 100 W를 유지 하였으며, Ar과 O<sub>2</sub>의 혼합가스 조성비도 접촉각이 최저치를 보이는 5:1로 고정시켰다. 그림에서 보는 바와 같이 접촉각은 표면개질 시간이 수분 내에 20~25도 정도로 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 빠른 시간 내에 PC 최표면층이 친수성으로 개질된 것임을 추측할 수 있다. 그러나 15분 이상에서는 접촉각의 변화는 거의 없음을 보여주고 있는데, 이는 표면처리 시간이 너무 길어지게 되면 활성 화학종들의 반응은 정상상태가 되어 앞서 언급된 조건으로서는 더 이상의 표면층 변화 효과를 기대할 수가 없음을 의미한다.

## 3.2 Cu/PC 밀착도에 대한 개질 조건과 dc-bias효과

### 3.2.1 개질 조건에 따른 밀착도

방전전력에 대한 밀착도를 그림 4에서 보여주는 데, (b)의 사진에서 보듯이 개질 처리를 하지 않은 PC 표면에 증착된 Cu의 경우는 peel test 결과 심하게 벗겨진 것을 알 수 있다. 이는 ASTM D3359규정에 의하면 65% 이상이 벗겨진 최저의 0B급 상태에 해당된다. 분석 결과에 의하면 100W 부근에서 밀착력이 가장 높은 것으로 나타났으며 그 이상에서는 오히려 밀착성이 약간 저하되는 양

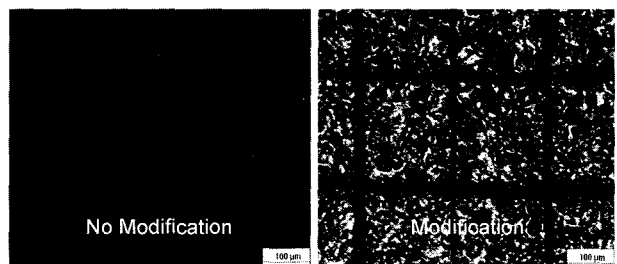
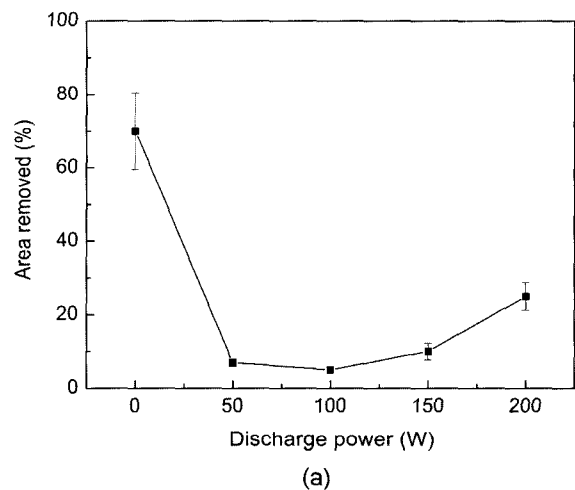


Fig. 4. Results of peel test with discharge power (a) Degree of adhesion (b) Micrographs of test results.

상을 보였다.

일반적으로 방전전력의 증가는 플라즈마내의 활성적인 화학종들의 반응력을 증진 시켜 고분자 표면과의 반응 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 따라서 친수성의 극성 작용기의 생성이 촉진 되어 밀착성이 증가 할 것으로 예상되나 그림 4의 결과에 의하면 밀착력을 보다 높이기 위해서는 극성 작용기의 화학적 친화력을 증진하는 반응로의 방전전력 외에도 Cu의 증착 방식이나 PC 표면부의 morphology를 변화시킬 수 있는 별도의 물리적인 개질 방법이 요구됨을 시사하고 있다.

그림 5는 Ar과 O<sub>2</sub> 혼합가스에서 O<sub>2</sub>의 분율에 따라 개질 처리한 PC상에 Cu를 증착시켰을때의 밀착도 실험결과를 보인 사진이다. 반응로에서 Ar 가스 중 O<sub>2</sub>의 분율이 어느 정도 증가하면 Cu의 밀착도는 증대하지만 산소가 너무 많은 비율을 차지하게 되면 오히려 밀착도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 접촉각의 변화와도 일치하는 현상임을 알 수 있다. 이에 대해서는 두 가지로 설명될 수 있다.

우선 활성화가스인 O<sub>2</sub>의 증가는 극성작용기의 수를 증가시키지만 상대적으로 Ar가스가 적어지게 되면 활성 반응종들의 활동을 위축시키게 되어 결과적으로 우수한 친수성의 표면을 형성하지 못하게 된다. 또 하나는 반응로에서 PC표면 개질 후 짧은 시간이지만 일정시간 이후 Cu박막이 증착될 경우 표면의 극성분자들은 유동적이어서 극성작용기들이 PC의 표면에서 내부로 이동하거나, 표면에 부착된 불순물들이 산화물 등을 형성하기가 용이해져서 개질 초기에 갖고 있었던 친수성이 감소하게 되는 것으로 생각된다.

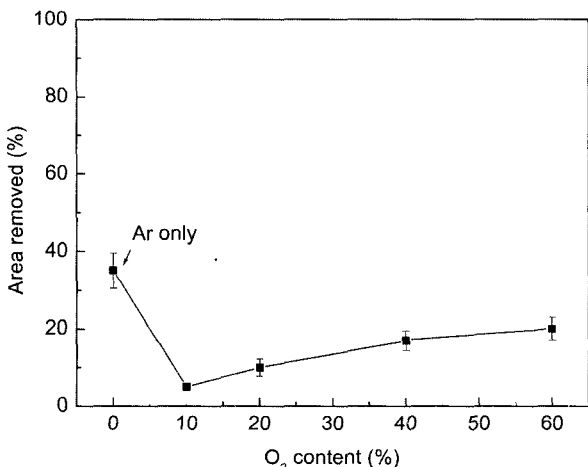


Fig. 5. Degree of adhesion with O<sub>2</sub> content in Ar/O<sub>2</sub> mixture.

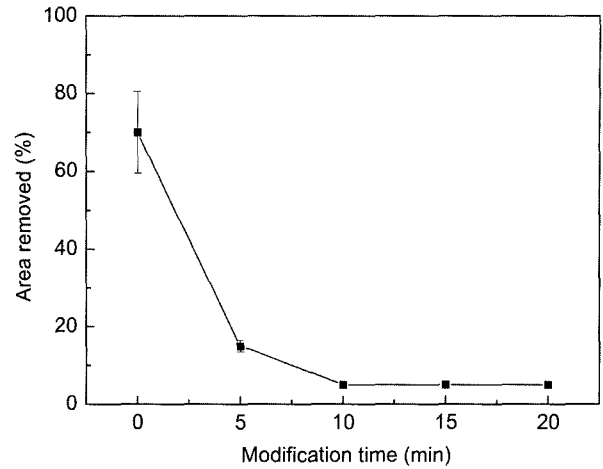


Fig. 6. Degree of adhesion with the elapsed time of modification.

그림 6은 개질 시간에 따른 밀착도의 변화를 보여주는 그림이다. 전체적으로 표면상태는 양호한 밀착성을 보여주었는데 10분 정도가 경과하면 더 이상의 향상은 없었다. 개질 초기에는 시간이 증가할수록 극성작용기의 형성 빈도는 높아지지만 어느 정도 시간이 지나면 표면에서의 극성작용기의 형성은 포화수준을 보이게 된다. 즉 앞서도 언급했듯이 장시간 개질 처리를 한다고 이에 비례하여 표면의 친수성이 증가하는 것이 아님을 알 수 있다.

그림 7은 각각 개질 전 PC, Ar만으로 개질 처리한 PC, 그리고 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스로 개질 처리된 PC에 대해서 SEM과 AFM을 통하여 표면의 morphology를 분석한 결과이다. 개질 시간은 10분, 방전전력은 모두 100 W로 고정하였다. 저 배율의 SEM 결과로부터 비 개질의 PC와 Ar/O<sub>2</sub>로 처리한 PC사이에는 어느 정도 표면상태의 차이를 발견할 수 있었으나 Ar만으로 개질 처리한 PC와는 뚜렷한 차이를 발견할 수 없었다. 보다 분명한 표면 상태를 확인하기 위하여 AFM 분석(2 μm×2 μm)을 병행하였다. 그 결과 그림에서 보듯이 세 종류의 이미지 중 밀착도에 직접적인 영향을 주는 표면 거칠기에 있어서 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스로 개질 처리된 PC가 root mean square (RMS) 값이 1000 Å 이상으로 요철이 가장 심한 것을 알 수 있었다. 이는 표면의 거칠기가 증가하면 젖음성도 증가한다는 보고<sup>12)</sup>와 저온플라즈마의 표면개질이 표면 세정 효과와 함께 식각효과도 있다는 보고<sup>10,13,14)</sup>에도 부합하는 결과라 할 수 있겠다.

그림 8은 Cu증착시간과 전력밀도에 따른 밀착도를 분석한 결과이다. Cu의 증착시간이 증가하거나 증착 시 전력밀도가 증가하면 Cu박막의 두께는 증가하게 된다. 대체로 박막의 두께가 증가하게 되면 모재인 PC와의 계면부에 존재하는 원자 또는 분자

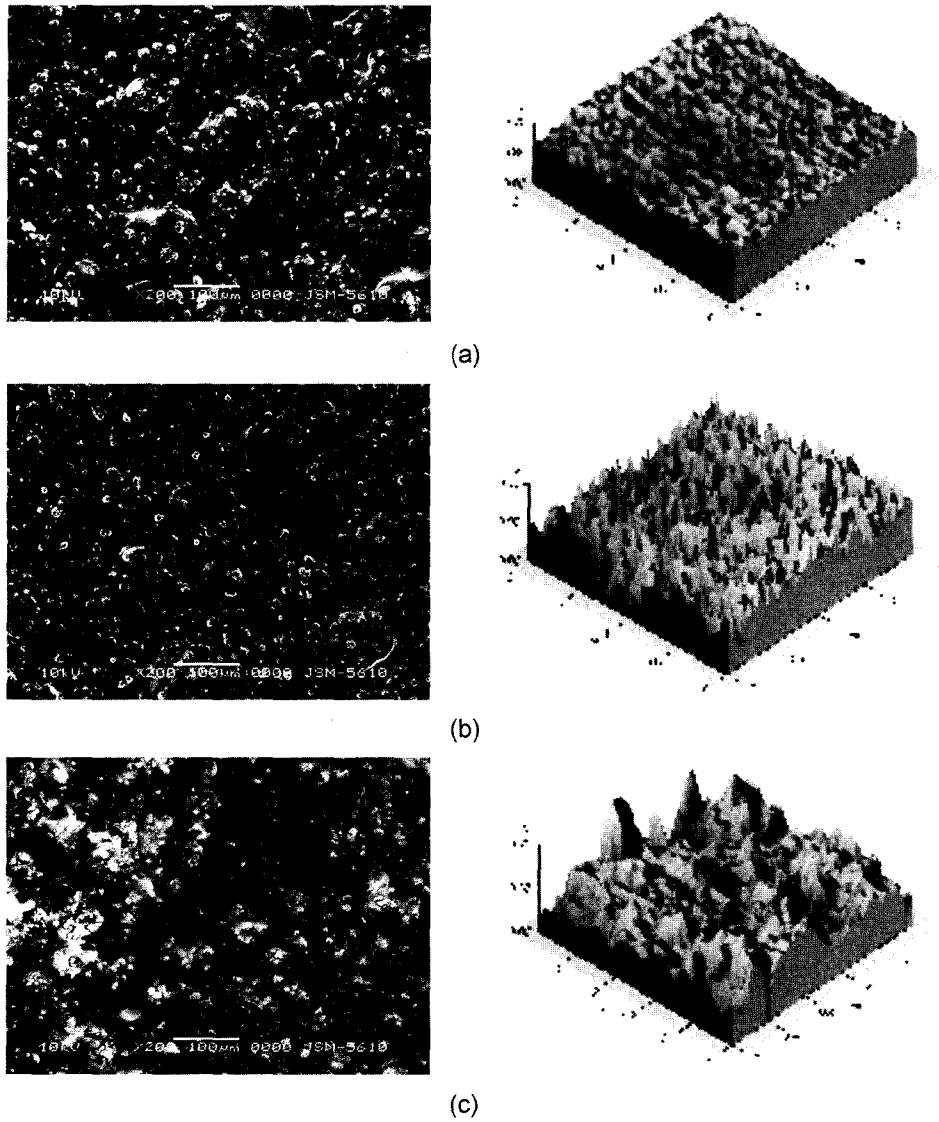


Fig. 7. Polycarbonate surface images of SEM and AFM, respectively (a) Untreated PC (RMS : 345) (b) Only Ar treated PC (RMS : 637) (c) Ar/O<sub>2</sub> treated PC (RMS : 1080).

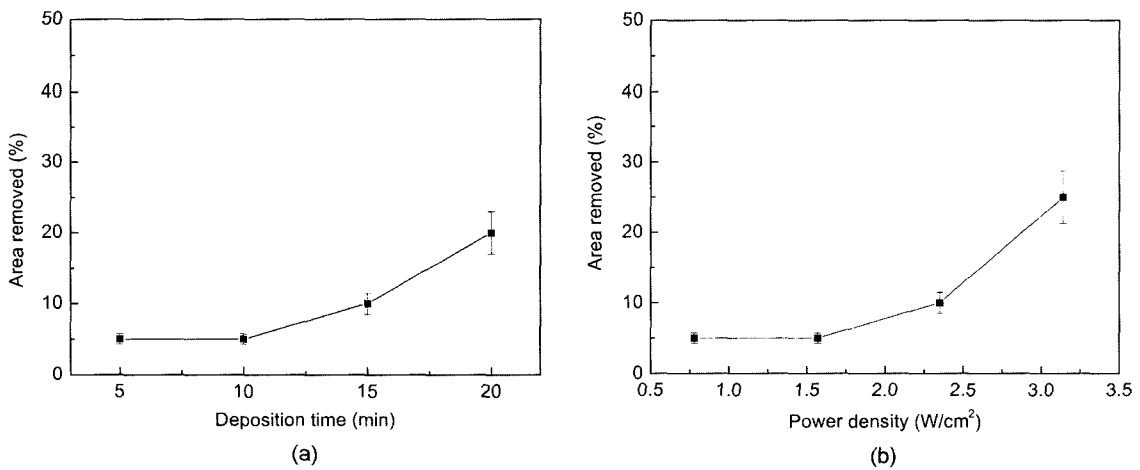


Fig. 8. Degree of adhesion with the elapsed time and the power density of Cu sputtering (a) With the elapsed time (b) With the electrical power density.

층과 박막 최표면층 사이에 격자부정합이나 결정립 성장에 따른 형상이방성이 발생하게 되어 내부응력이 증가하게 된다. 특히 표면에너지가 다른 고분자의 기재위에서 금속박막의 두께가 지나치게 두껍게 증착되면 밀착도는 극히 악화되어 특별한 외부 충격 없이도 박막층은 종종 균열이 가고 벗겨지기도 한다.

### 3.2.2 Bias 변화에 따른 밀착도

최종적으로 Cu증착시 기관 전극에 음전위의 dc-bias를 인가하여 PC표면상의 요철부에 Cu원자들이 균일하게 흡착되도록 성막과정을 촉진하였다. 일반적으로 bias 스퍼터링을 사용하게 되면 기관 근처에서 전기장의 변화로 말미암아 기관 양극 쪽으로 진입하는 입자들의 flux나 에너지상태가 변화하게 된다. 보통 이용되는 bias 전위의 범위는 50 V에서 300 V로서<sup>5)</sup> 본 연구에서도 30 V에서 150 V를 취하였다. 그림 9는 개질 전 PC, Ar만으로 개질 처리된 PC, 그리고 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스로 개질 처리된 PC상에 음전위의 dc-bias를 인가하면서 Cu를 증착했을 때 각 경우의 시편에 대한 밀착도 결과를 나타낸 그림이다. 밀착력 시험 결과 개질 처리 유무나 산소분압에 상관없이 전체적으로 벗겨진 부분이 없을 정도로 매우 우수한 밀착도를 보여주고 있다. 뿐만 아니라 증착된 Cu박막의 표면도 bias를 가하지 않은 경우보다 더욱 치밀하고 광택성이 있는 것으로 나타났다. 이 결과에 대해서는 다음과 같은 증착거동 기구로 해석된다.

음전위의 dc-bias를 쓰게 되면 성막초기 단계에서는 PC가 절연체이기 때문에 직접적인 bias의 증착효과를 기대하기는 어렵다. 대신 음전위의 bias로 말미암아 기관 양극 근방의 Ar<sup>+</sup> 양이온들이 가속화 되어 초기 상태인 bare PC 표면을 reverse sputtering하게 되므로 표면의 거칠기는 더욱 심화된다. 게다가 Ar/

O<sub>2</sub> 혼합가스로 개질 처리된 PC의 경우 초기 단계에 가속화되어 진입한 Ar<sup>+</sup> 양이온들이 친수성의 극성작용기를 더욱 활성화시키는 역할을 하게 된다. 여기에 어느 정도 시간이 흘러 전도성의 Cu 박막이 PC 표면에 증착하게 되면 시편은 전도성이 되어 dc-bias 효과가 본격적으로 나타나게 되는데 특히 dc-bias는 깊고 좁은 홈에서도 균일하고 치밀한 step coverage를 얻을 수 있게 해주는 것으로 알려져 있다<sup>16,17)</sup>. 즉 PC표면의 요철이 심화된 상태에서 높은 운동에너지를 갖는 Ar<sup>+</sup> 이온이 이미 증착된 금속 Cu를 re-sputtering 하게 되어 edge형상이 많은 요철부위에서도 균일한 성막을 유도하게 된다. 따라서 PC에 대한 Cu의 밀착력의 증가는 conventional-sputtering에 비하여 더욱 극대화 된 것으로 해석된다. 뿐만 아니라 음전위 dc-bias로 인하여 가속된 Ar<sup>+</sup> 이온은 주상정으로 자라는 Cu grain들을 가격하여 박막 표면층을 보다 치밀하고 고운 morphology를 갖도록 하는 이중의 효과도 있는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 이동통신단말기에 활용되는 고분자 PC와 금속 Cu간의 밀착력 효과를 얻기 위해 Ar과 활성가스인 O<sub>2</sub>를 이용하여 PC를 표면 개질하였으며, 이와 함께 기관에 음전위의 dc-bias를 인가하여 밀착도의 실용성 효과를 고찰하였다.

우선 활성가스인 O<sub>2</sub>와 비활성인 Ar 가스의 적절한 혼합은 PC표면층의 극성작용기의 형성뿐만 아니라 표면 morphology에도 영향을 주어 AFM과 SEM 결과에서도 보듯이 표면 거칠기를 증가시켰다.

다음으로 개질 유무와 상관없이 Cu증착 시 인가된 dc-bias에 의하여 전체적으로 상당한 밀착력 향상 효과를 보였는데, 이는 초기 스퍼터링 시 음전위 dc-bias로 말미암아 Ar<sup>+</sup> 입자가 양극 sheath 영역 내에서 가속화됨에 따라 PC 표면부의 침식을 강화하고, 곧이어 심화된 요철부를 따라 Cu 원자들 역시 dc-bias에 의한 re-sputtering 효과에 의해 균일한 edge coverage를 유지할 수 있기 때문인 것으로 사료된다.

이와 같은 결과는 종래 primer를 통한 접착 효과를 대체할 수 있는 공정으로 기대될 수 있으며 primer효과와 대비한 정량적인 연구가 요구되는 분야라 할 수 있겠다.

## 참고문헌

1. J. L. Droulas, Y. Jugnet, T. M. Due, Metallized

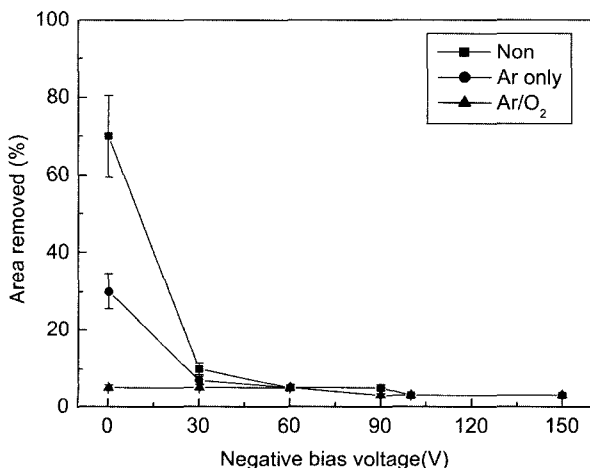


Fig. 9. Degree of adhesion with dc-bias voltage.

- Plastics, K. L. Mittal, J. R. Susko(Ed.), Plenum Press, New York, (1989) 303-318.
2. A. K. Sharma, F. Millich, E. W. Hellmuth, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26 (1981) 2197-2204.
  3. A. Nihlstrand, T. Hjertberg, K. Johansson, *Polymer*, 38 (1997) 3581.
  4. Jun-Kyu Park, Dong-Won Kim, Sang-Ho Kim, Youn-Seoung Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, 12(9) (2002) 740-746.
  5. Seok-Keun Koh, Seok-Kyun Song, Won-Kook Choi, Hyung-Jin Jung, Sung-Nam Han, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 2390.
  6. Jun-Sik Cho, Won-Kook Choi, Ki Hyn Yoon, Hyung-Jin Jung, Seok-Keun Koh, *Mat. Res. Soc. Symp. Pro.*, 396 (1996) 341.
  7. Won-Kook Choi, Seok-Keun Koh, Hyung-Jin Jung, *J. Vac. Sci. Tech.*, A14 (1996) 2366.
  8. E. T. Kang, K. L. Tan, K. Kato, Y. Uyama, Y. Ikada, *Macromolecules*, 29 (1996) 6872.
  9. D. W. Fakes, J. M. Newton, J. F. Watts, M. J. Edgell, *Surface and Interface Analysis*, 10 (1987) 416.
  10. N. Inagaki, S. Tasaka, H. Kawai, *J. Appl. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 33 (1995) 201.
  11. G. D. Davis, B. J. Rees, P. L. Whisnant, *J. Vac. Sci. Tech.*, A6 (1986) 1035.
  12. G. D. Davis, B. J. Rees, P. L. Whisnant, *J. Vac. Sci. Tech.*, A12 (1994) 2378.
  13. A. Ringenbach, Y. Jugnet, T. M. Duc, *J. Adhesion Sci. Tech.*, 9 (1995) 1209.
  14. D. Y. Shih, J. Paraszczak, N. Klymko, R. Flitsch, S. Nunes, J. Lewis, C. Yang, *J. Vac. Sci. Tech.*, A7 (1989) 1402.
  15. M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, H.B.Jovanovich(Ed.) Academic Press, San Diego CA, (1992) 129-131.
  16. J. M. Seeman, *1st Symposium on the Deposition of Thin Films by Sputtering*, Univ. Rochester, (1966) 30.
  17. J. S. Logan, *IBM J. Res. Develop.*, 14 (1970) 172.