

ECR-MOCVD에 의해 연성 고분자 기판에 제조된 구리막의 균일도에 전극의 형태가 미치는 영향

Effects of electrode configurations on uniformity of copper films on flexible polymer substrate prepared by ECR-MOCVD

전 법 주* 이 중 기**
Bup-Ju Jeon Joong Kee Lee

ABSTRACT

Copper films were prepared by using ECR-MOCVD(Electron Cyclotron Resonance Metal Organic Chemical Vapor Deposition) coupled with a DC bias system. The DC bias is connected to the electrode which placed 1~3cm above the polymer substrate. The pulse electrical field around the electrode attracts the positive charged copper ions generated from the dissociation of copper precursor, $Cu(hfac)_2$, under ECR plasma. Condensation of supersaturated copper ions in the space between the electrode and substrate, makes it possible to deposit copper film on the polymer substrate even at room temperature. In this study, optimization of the electrode configuration was carried out in order to obtain the uniform films. The uniformity of the deposited films were closely related to the parameters of electrode geometry such as electrode shape, thickness, grid size and the spacing between electrodes. The most uniform copper film was observed with the electrode that enabled uniform electrical field distribution across the whole dimension of electrode.

주요기술용어 : Electron Cyclotron Resonance(전자회전공명), MOCVD(유기금속화학증착), DC Bias(직류전압), Uniformity(균일도), Electrode(전극), Surface Resistance(표면저항)

1. 서 론

고분자소재는 기존의 세라믹이나 금속재료에 비해 내 충격성이 좋고 무게는 최소 3분의 1, 두께는 2분의

1이하까지 낮출 수 있어 내구성과 이동성이 필요한 군수제품은 물론이고 21세기 정보제품으로 각광을 받고 있다. 특히 고분자소재의 기능화측면에서 개발된 고분자 표면에 전이 금속막을 코팅하여 전도성을 부여한 필름은 연성회로기판(flexible PCB), 소자 간 연결선(MID : molded interconnect device), 유기 EL(Electro Luminescence), 전자파차폐(EMI : Electro

* 한국과학기술연구원 위촉선임연구원

** 한국과학기술연구원 책임연구원

Magnetic Interference) 등 다양한 분야에 응용되고 있으며 그 수요는 매년 증가되고 있는 추세이다^[1,2]. 특히 연성회로기판과 소자 간 연결선이나 유기 EL 등 전자재료에 응용되는 필름은 전기 전도도 분포가 균일해야할 뿐만 아니라 표면조도가 아주 낮아야 하며, 특히 고분자기질과 금속층간 접착력이 뛰어나야 한다. 그러나 고분자 표면에 이와 같은 특성을 갖는 금속막의 코팅을 위해서는 공정온도가 고분자기질의 유리전이온도(Tg : Glass Transition Temperature) 보다 낮은 조건에서 진행되어야 고분자 기질의 물성을 유지할 수 있다.

이와 같이 고분자 기질의 물성을 그대로 유지하고 고분자 기질에 직접 금속 층을 코팅하여 접착력이 뛰어난 전도성막을 얻기 위해서 magnetron sputter^[3~5], thermal evaporation^[6,7], ion beam^[8,9], 전해도금^[10] 등 많은 연구가 진행되고 있다. 이중 ion beam과 sputter는 고분자 기질 표면에 금속층이 물리적으로 결합되어 있어 금속층의 두께가 수 μm 로 두꺼울 경우 고분자 기질과의 표면접착력이 약하여 쉽게 탈리되고, thermal evaporator의 경우 고분자 표면의 물성변화를 일으켜 기질의 선택에 있어 극히 제한된다. 습식법으로 저온공정이 가능한 전해도금은 먼저 고분자 필름에 무전해 도금이나 화학증착으로 전도성을 부여하기 위해 seed-layer를 형성해야 한다. 또한 도금 과정에 고분자와 층간 접착력이 약화 될 뿐만 아니라 두 지점이 분리된 곳에 전도성막의 형성이 부적합하여 적용하는데 한계가 있다.

고분자 기질과 접착력의 향상을 위해서는 표면에 에너지가 낮아 안정한 고분자 표면의 에너지와 ion mobility를 증가시켜 고분자 표면과 화학적 결합을 갖는 유기금속화학 증착방법 방법(MOCVD : Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)이 적당하다.

그러나 이 유기금속화학 증착방법은 고분자 표면의 활성화와 유기금속 전구체의 분해뿐만 아니라 기질과의 증착반응을 위해 100°C 이상의 증착온도를 필요로 하므로 열에 약한 고분자 필름에 이 공정을 적용하는 데는 많은 어려움이 있어 지금까지 시도된 바가 없었다.

본 연구에서는 이러한 문제점들을 (-)DC bias를 인가하여 유기금속 전구체를 이용한 ECR(Electron Cyclotron Resonance) 플라즈마 화학증착공정으로 해결하였다. ECR 플라즈마를 이용한 유기금속화학 증착방법은 높은 이온화 에너지로 인해 반응기에 공급된 전구체가 상온에서 쉽게 분해 되어 이온상태로 전환되며 이때 기질에 근접한 전극의 (-)DC bias에 의해 이온들이 선택적으로 기질주변으로 가속되어 낮은 온도에서도 효율적으로 전도성 금속막을 증착시킬 수 있었다. DC bias가 결합된 ECR-MOCVD에 의해 증착되는 Cu/C:H의 막의 특성에 영향을 주는 공정변수는 크게 압력 차에 의한 농도분포, 마이크로파 출력과 전자석전류에 의한 이온화 에너지, 전극주변으로 이온들을 유도시키는 DC bias와 전극의 형태로 크게 구분될 수 있으며, 이들 변수들은 상호간에 영향을 받기 때문에 아주 복잡하다. 이중 전극의 그리드(grid) 형태와 전극을 구성하고 있는 모양은 전극주변으로 이온들을 유도하는 이온분포 뿐만 아니라 ECR영역에서 나선 회전운동을 하며 증착영역으로 유입되는 전자들과 반응성 가스와의 충돌빈도를 변화시킨다. 또한 생성된 이온들이 기판으로 전달되는데 이동경로와 관련되므로 DC bias가 인가되는 전극의 최적화는 전도성 Cu/C:H막의 생성에 우선적으로 고려되어야 할 변수이다.

따라서 본 연구에서는 전극에 가해진 DC bias에 의해 기질에 도달하는 이온들의 분포를 확인하고, DC

bias가 인가되는 전극의 그리드 형태와 전극을 구성하고 있는 전극모양, 전극간격에 따라 Cu가 고분자 수지에 증착되는 막의 특성을 살펴보고자 하였다. 이때 다른 공정파라메타가 Cu/C:H막의 균일도에 미치는 영향을 최소화하기 위해 일정하게 유지시킨 상태에서 막의 증착상태와 균일도에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 실험방법

고분자 수지에 전도성 유기-금속막을 상온화학 증착하기 위하여 2.45GHz의 주파수를 갖는 마이크로파가 직각 도파관을 따라 주입되고 상단과 하단 전자석에 의해 875Gauss의 사이클로트론(cyclotron)회전 운동하는 전자의 회전 진동수와 일치되어 ECR 조건이 형성되는 ECR plasma 장치를 사용하였다. 최대 마이크로파 출력이 1000W, 플라즈마 영역의 상단과 하단 전자석의 최대전류가 180A, 125A이고, 초기압력을 1×10^{-6} torr로 유지하기 위해 turbo molecular pump와 mechanical pump, root blower가 순차적으로 연결되어있다. 압력측정을 위하여 조압범위가 $10^{-3} \sim 2$ torr인 pirani gauge와 조압범위가 $10^{-10} \sim 10^{-3}$ torr인 penning gauge를 사용하였고 압력의 조절은 throttle 밸브를 이용하였다.

자기장과 반사 마이크로파의 세기는 재현성을 위해 최적화 되어야 하는데, 이 최적화 방법에는 튜너 최적화와 전자석 최적화 두 가지방법이 있으며 본 실험에서는 반사 마이크로파의 세기가 최소가 되도록 전자석의 전류를 일정하게 하고 ECR 플라즈마 장치에 근접해 있는 3개의 stub 튜너를 조절하여 모든 플라즈

마 조건에서 반사 마이크로파의 세기가 마이크로파 출력의 5%이내로 되도록 조절하였다.

막의 전도성과 접착력향상 뿐만 아니라 플라즈마 증합에 필요한 이온들을 효율적으로 고분자 기판으로 가속시키기 위해 고전압변압기에 승압회로로 구성되어 0~(-)4700V까지 변화시킬 수 있는 DC bias를 인가하였다.

2.2 반응기내 이온분포 및 증착된 막의 조성분석

DC bias가 인가된 ECR 플라즈마 반응기내에서 수소와 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ (hfac: 1,1,1, 5,5,5-hexafluoro-2,4-pentandione)의 분해로 생성된 이온들에 의해 증착이 진행되는 동안 고분자 기질주변에 존재하는 이온들의 분포를 측정하기 위하여 Quadrupole Mass Spectrometer(QMS 420C BK800 154BE, Balzers)를 사용하였다. 고분자 기질과의 증착반응에 영향을 주는 이온분포의 분석을 위해서 고분자 기질에 근접한 0.5cm 떨어진 위치에서 1/8in관을 통해 채취되었으며 관내에 응축을 방지하기위해 100°C로 보온 가열하였다. QMS분석을 위해 turbomolecular pump와 rotary roughing pump를 사용하여 QMS의 압력을 1.0×10^{-6} Torr로 일정하게 유지하고 증착압력을 0.015Torr로 하여 ECR플라즈마와 (-)DC bias가 가해진 조건에서 측정하였다. 이온분포를 측정하는 동안 ECR 전자석에 의해 발생하는 자기장이 Quadrupole Mass의 analyzer에 미치는 영향을 최소화하기위해 금속판으로 shielding하여 2m이상 떨어진 곳에 설치하였다.

증착된 막의 표면성분은 AES/SAM(Auger Electron Spectroscopy/Scanning Auger Microscopy, Perkin-Elmer, Ψ-670)을 사용하여 3000V의 Ar ion beam에 의해 120Å/min의 속도로 스퍼터한 후 얻은 Cu/C:H막의 depth profile로 확인하였다.

2.3 전극의 형태와 전도도 측정

DC bias와 결합된 전자 싸이크로트론 공명 플라즈마 상온화학증착 시스템에 사용한 전극은 선형과 그리드형인 두 가지 형태의 구리재질로 각 전극은 전체 너비 10.2cm×16.8cm로 하여 사용하였다. 또 각 전극을 구성하고 있는 모양은 사각형과 원형으로 전극과의 간격과 그리드를 변화시켜 증착하고 전극 가장자리의 테두리전극이 증착에 주는 영향을 줄이기 위해 증착된 Cu/C:H막의 저항분포는 전극 중앙부분의 10cm×10cm면적에서 four point probe method로 한 시편 당 10회씩 측정하여 평균값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

고분자 수지에 전도성 막의 증착은 도파관을 통해 전달된 마이크로파와 이 주파수와 공명시키기 위해 걸어진 자기장에 의해 유입된 가스가 강력히 대전되고, 이때 플라즈마 상태의 생성된 이온들은 자기장 분포에 의해 ECR영역을 떠나 자기력선을 따라 약한 쪽으로 진행하게 된다. 이때 이온들은 높은 전압을 갖는 전극 그리드에 의해 기관 쪽으로 가속되어 고분자 기질의 표면에너지를 높여 표면을 활성화 시키고, 기관의 표면에 형성된 dangling bond와 이온성 CH fragment들이 플라즈마 고분자 결합을 형성할 뿐만 아니라 금속이온들이 고분자 기질과 플라즈마 중합된 고분자대로 분산되어 핵으로 작용하면서 결정이 성장된다. 그런데 이때 기관주변에 설치된 전극의 그리드의 형태와 그리드의 간격 그리고 그리드의 두께와 모양에 따라 전극주변에 다른 형태의 전기장분포를 형성하고 이 전기장 분포는 증착막에 영향을 주는 이온 분포를 변화시켜 위치에 따라 증착된 막의 저항분포

가 달라진다. 따라서 전극을 기관 주위에 설치했을 때 증착된 Cu/C:H 막의 저항분포로부터 전극을 최적화하기위해 전극의 두께, 크기 및 모양 등을 변화시켰다.

3.1 이온분포

원형모양의 전극과 사각전극을 사용하였을 때, 전극의 형태에 따라 금속을 함유한 전도성막의 생성과 증착된 막의 균일도에 미치는 영향을 조사하기위해 고분자 기질에 근접한 위치에서 QMS로 이온분포를 측정하였다.

Ar과 함께 반응기에 공급된 Cu(hfac)₂는 ECR 플라즈마에 의해 생성된 전자와 이온들에 의해 Cu(hfac)₂에 들어있는 Cu, O, F와 유기 탄화수소(CH fragment)들로 분해되어 분자량분포가 다양한 이온들이 생성된다. Cu(hfac)₂가 ECR 플라즈마 조건에서 이온들과 충돌반응에 의해 분해된 후 전극에 인가된 DC bias 전압에 의한 전위차로 기질에 근접해있는 전극주변으로 가속되어 양이온들의 농도가 포화상태에 이르게 된다. 표 1은 고분자 기질에 근접한 위치에서 QMS로 측정된 이온들의 분포로부터 생성 가능한 이온들의 형태와 mass number를 나타내었다. 표에 나타난 바와 같이 Cu(hfac)₂는 플라즈마 상태에서 분해되어 다양한 분자량 분포를 갖는 이온형태를 나타내고 있다.

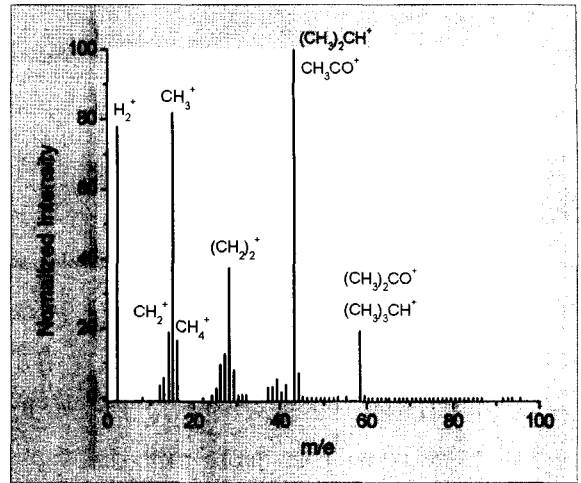
그림 1은 플라즈마 상태에서 분해되어 생성된 모든 이온들의 분포를 단위전하 당 이온의 질량인 m/e=43인 (CH₃)₂CH⁺, CH₃CO⁺의 피크를 기준으로 하여 상대적인 비로 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 ECR플라즈마 조건에서 이온화된 이온들이 DC bias에 의해 기질근처로 가속되어 Cu/C:H막의 증착에 지배적인 영향을 줄 수 있는 이온들은 m/e=13, 14,

15인 CH^+ , CH_2^+ , CH_3^+ 와 $m/e=26, 27, 28, 29, 43$ 인 C_2H_2^+ , CH_2CH^+ , $(\text{CH}_2)_2^+$, CH_3CH_2^+ , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ 등으로 나타났다. 또한 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 에 함유되어 있는 fluorine과 oxygen도 검출되었으며, fluorine과 oxygen이 증착된 막에 미치는 영향을 XPS와 Auger 분석으로 확인한 결과 막내부에 미량 함유되어 있음을 확인할 수 있었다.

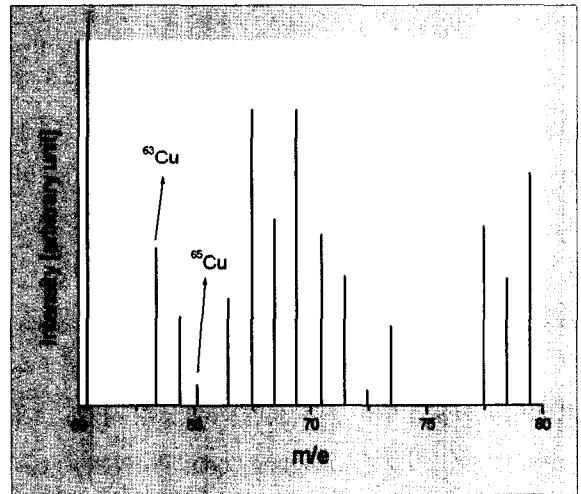
이와 같이 막의 증착에 영향을 줄 수 있는 이온들은 전극에 가해진 DC bias와 마이크로파 출력, 전자석의 전류, 공정압력, 공급되는 수소의 농도에 따라 다르게 나타날 수 있다.

[표 1] 플라즈마상태에 분해된 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 의 quadrupole mass spectrum

Mass No.	fragments	Mass No.	fragments	Mass No.	fragments
1	H^+	2	H_2^+	8	O^{++}
12	C^+	13	CH^+	14	$\text{CH}_2^+, \text{CO}^{++}$
15	CH_3^+	16	$\text{O}^+, \text{CH}_4^+$	17	OH^+
18	H_2O^+	20	$\text{HF}^+, \text{Ar}^{++}$	22	CO_2^+
24	C_2^+	26	C_2H_2^+	27	CH_2CH^+
28	$(\text{CH}_2)_2^+, \text{CO}^+$	29	CH_3CH_2^+	30	$(\text{CH}_3)_2^+$
31	$(\text{CH}_3)_2\text{H}^+, \text{CF}^+, \text{CH}_2\text{OH}^+$	32	O_2^+	36	$^{36}\text{Ar}^+$
37	C_3H^+	38	$\text{C}_3\text{H}_2^+, ^{38}\text{Ar}^+$	39	C_3H_3^+
40	$\text{Ar}^+, \text{C}_3\text{H}_4^+$	41	$(\text{CH}_3)\text{CCH}_2^+$	42	$(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2^+$
43	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+, \text{CH}_3\text{CO}^+$	44	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+, \text{CO}_2^+$	45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+, (\text{CH}_3)_3^+$
46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$	50	CF_2^+	51	CF_2H^+
53	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_2^+, \text{C}_3\text{OH}^+$	55	C_4H_7^+	58	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^+, (\text{CH}_3)_3\text{CH}^+$
59	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2^+$	60	$(\text{CH}_3)_4^+$	63	^{63}Cu
65	^{65}Cu	69	CF_3^+	72	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH}^+$
75	$\text{CF}_2\text{C}_2\text{H}^+$	83	CF_3CH_2^+	91	CF_2COCH^+
93	C_3F_3^+				

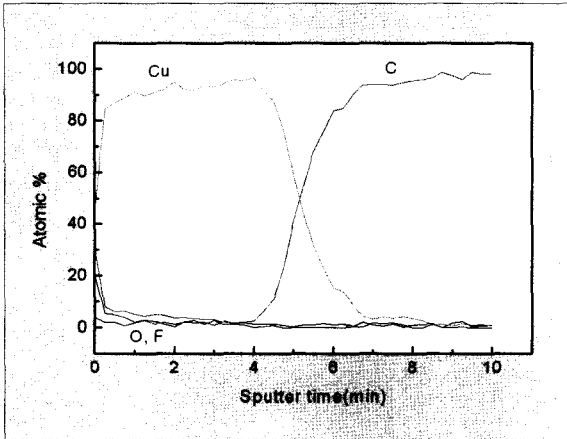


[그림 1] 플라즈마상태에서 분해된 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 의 $m/e=43$ 를 100으로한 quadrupole mass spectrum.



[그림 2] DC bias가 가해진 기관주변에서 Cu 이온의 quadrupole mass spectrum.

그림 2는 증착된 막의 전도도에 가장 민감한 Cu spectrum을 나타내었다. PET 기질에 근접한 위치에서 원형모양의 전극에 (-)DC bias가 1500V로 인가될 때 QMS로부터 측정된 Cu spectrum으로 $m/e=63, 65$ 에서 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 다른 유기



[그림 3] DC bias가 결합된 ECR-MOCVD에 의해 제조된 Cu/C:H필름의 sputter시간에 따른 Auger depth profiles.

물들의 intensity보다 상대적으로 낮게 검출되었으나 DC bias에 의해 기판에 도달한 Cu이온들은 가벼운 CH fragment이온들보다 막의 증착에 함유되는 수율이 높을 것으로 예측된다.

이는 본 실험조건에서 증착된 막의 Auger분석으로부터 확인할 수 있으며 이를 그림 3에 나타내었다. 증착된 막의 표면은 대기 중 산소에 의해 표면에 산화막이 형성되었으나 막 내부에서는 함유된 C와 Cu의 비율에서 Cu이온들은 CH fragment보다 막의 증착에 함유되는 수율이 높은 것을 확인할 수 있었다. 본 실험 조건에서 증착된 막의 표면저항은 수 Ω/sq 보다 낮은 값을 갖는 막이 증착되었으며 Cu의 Atomic%가 80%이상으로 C보다 4배 이상 높게 나타났다.

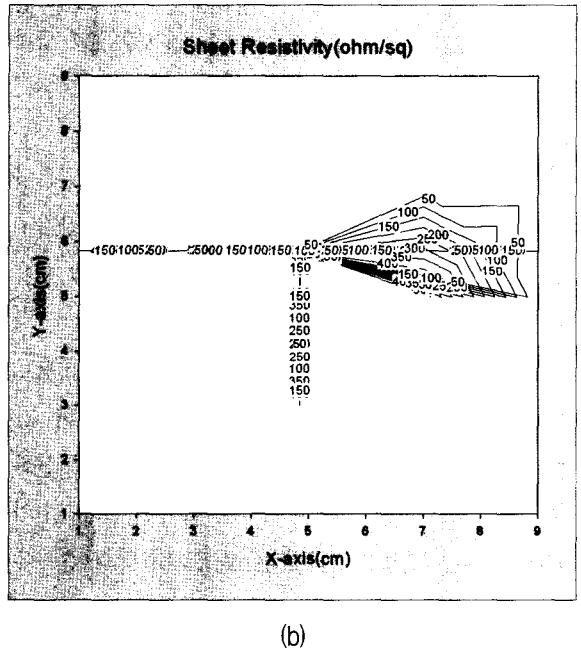
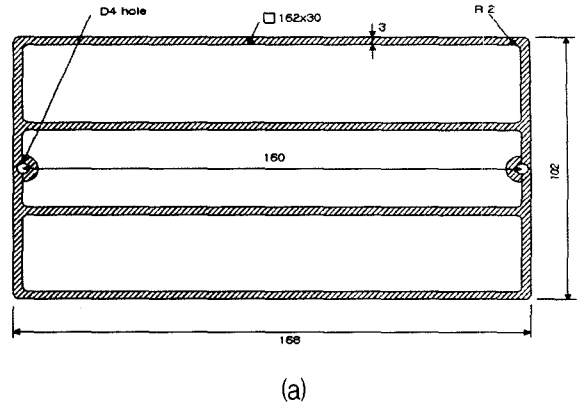
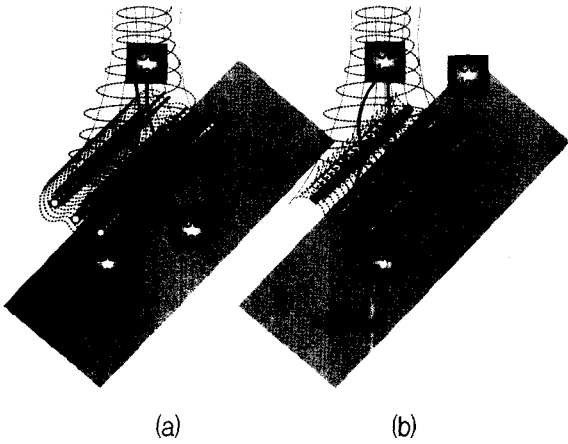
3.2 전극형태에 따른 이온의 이동경로

전극의 변화에 따라 QMS로부터 이온분포를 측정 한 결과 단면이 원형전극을 사용할 경우 기질에 근접한 위치에서 구리이온이 검출되었으나 사각전극을 사용하였을 때는 거의 검출되지 않았다. 이는 다음과 같

은 이유 때문인 것으로 사료된다.

그림 4 (a)에 타나낸 바와 같이 단면이 둥근 전극을 사용할 경우 근접해 있는 전극들 사이에 전장이 증가되면서 근접해 있는 원형전극사이에서 아주 균일한 전기장의 분포를 형성하기 때문이다. 전극주변에 형성된 균일한 전기장 분포의 영향으로 ECR플라즈마에 의해 발생된 이온과 전자들이 전자석의 전자장 분포를 따라 반응영역으로 도입되면서 증착영역에서 도입되는 유기금속전구체는 플라즈마에 의해 발생된 이온과 전자들과의 충돌로 Cu이온과 CH fragment로 이온화되고, 동시에 전극주변의 음전압에 의한 전극과 벌크 플라즈마 사이에 전위차로 양이온들이 전극 근처로 균일한 이온분포를 형성하며 포화상태에 도달하게 된다. 고분자 기관의 전도도에 영향을 주는 Cu이온은 전극과 전극 사이로 가속되고, 일부 이온들은 전극과 충돌이 일어나지만 원형전극의 경우 전극표면과 충돌각도가 커서 기관으로 유도되어 증착이 진행된다. 그리고 전극의 음영 하단부분에 위치한 기질에서는 증착된 기질의 전도도분포에 영향을 줄 수 있으나 주변전극에서 충돌하여 입사되는 이온들에 의해 전극의 음영 하단부분에서도 증착이 이루어져 균일한 막이 증착될 수 있다.

그림 4 (b)는 사각전극을 사용했을 때 전기장의 분포와 이온들의 이동경로를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 사각전극의 경우 모서리 부분에서 불균일한 전계가 형성된다. 주변 전극간에 형성된 전계들에 의해 전기장은 전극표면보다는 모서리 부분에서 증가하고 전극과 전극사이에서는 약하여 전체적으로 전기장분포가 불균일해 진다. 따라서 기관의 위치에 따라 Cu 이온이 유입되는 전위차가 서로 달라 기질의 위치에 따라 도달하는 이온의 농도가 불균일하여 증착되는 막의 전도도가 위치에 따라 다른 분포를 나타내게



[그림 4] DC bias가 가해진 원형전극과 사각전극에서 전기장분포와 전극으로 이온의 이동경로.

된다. 또한 원형전극과 달리 사각전극은 유도되는 이온과 전극의 접촉 면적이 크고 이온들의 momentum 방향과 전극표면이 직교하기 때문에 많은 이온들이 전극표면과 충돌 또는 반사되어 증착을 위한 이온들의 이동경로를 방해하고, 사각전극의 음영부분은 이온이 전극과 충돌하여 반사되는 각이 아주 작아 주변전극으로부터 충돌하여 입사될 수 있는 이온이 거의 없기 때문에 전극의 음영부분인 하단 고분자기질에 증착될 수 있는 이온농도는 원형전극에 비해 상대적으로 작아지므로 증착된 막은 저항이 높고 위치에 따라 불균일한 막이 증착될 수 있다.

전극과 전극간의 간격도 전도도 분포에 아주 중요한 변수로 작용할 수 있다. 즉 전극간격이 좁을 경우 전극과의 충돌빈도가 증가하고 인가되는 DC bias에 따라 전장세기를 약화시켜 오히려 증착을 방해하는 요인으로 작용한다.

3.3 전극형태에 따라 증착된 막의 전도도분포

전극의 그리드 형태와 모양이 고분자 기질에 증착된 막의 균일도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 먼

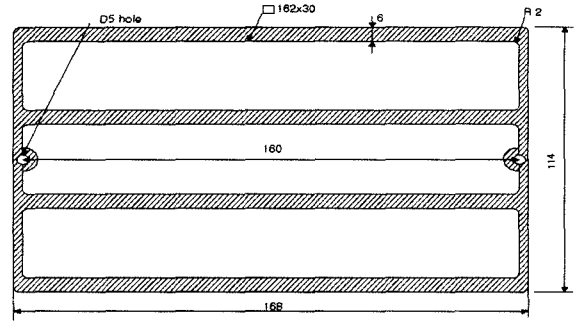
[그림 5] (a) 두께가 3cm, 간격이 3cm인 사각전극과 (b) (a)전극에 의해 증착된 Cu/C:H 막의 표면저항분포.

저 폭 16.8cm, 길이 10.2cm이고 두께가 0.3cm인 사각전극을 사용하여 전극 간격이 3cm로 평행한 그리드를 갖는 전극으로 막을 증착하였다. 그림 5(a), (b)는 사용된 전극의 형태와 증착된 막의 표면저항분포를 나타내었다. 증착조건은 앞에서 언급된 바와 같이

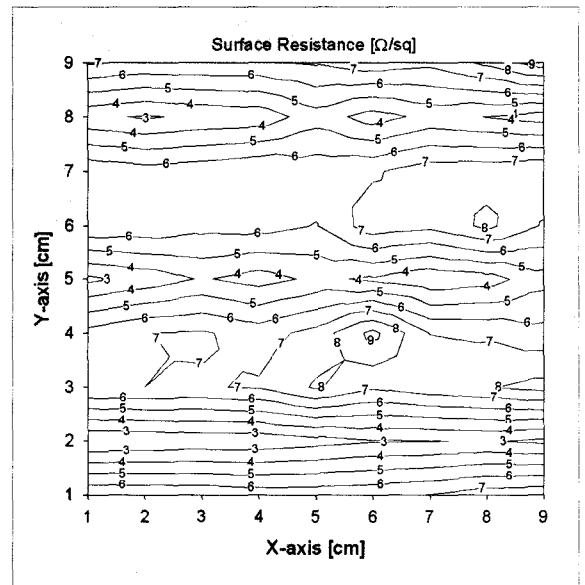
유체의 흐름과 이온화율에 영향을 주는 공정압력, 공급되는 가스의 유량, 마이크로파 출력, 전자석의 전류 등 공정변수들의 영향을 최소화하기 위해 모든 증착조건을 다음과 같이 일정하게 유지하였다. 마이크로파 출력 700W, (-)DC bias voltage (-)3500V, 상·하단 전자석 전류 170A·120A, 반응기내 압력 0.025Torr, Ar과 H₂의 유량을 각각 75sccm과 12.5sccm으로 하였다. 그림 5(a)에 나타난 전극을 사용했을 때 고분자 기질에 증착된 막은 전 면적에 걸쳐 증착이 이루어졌으나 표면 저항은 2.8~500Ω/sq의 분포를 갖는 저항분포가 아주 불균일한 막이 증착되었다.

이와 같이 불균일한 저항분포를 형성하는 이유는 플라즈마에서 생성된 양 이온들이 전기적 전위차에 의해 전극표면으로 유도되는 과정에서 전극 주변의 불균일한 전장의 분포로 고분자 기판 표면에 도달하는 이온들의 농도분포가 다르기 때문이다.

그림 6은 두께가 0.6cm인 사각 전극을 사용하여 전극간의 간격이 3cm로 평행하게 만들어진 grid를 사용하였을 때 제조된 막의 표면 저항 분포도를 나타내었다. 증착된 막의 표면은 전체적으로 3~9Ω/sq 정도의 저항분포를 갖는 전도성막이 형성되었지만 전극이 있는 하단 음영부분에는 저항이 높게 나타났다. 그러나 그림 5에 나타난 두께가 0.3cm인 사각전극을 사용하여 증착된 막보다는 균일한 저항분포를 나타내는데 이는 전극 면적이 증가할수록 보다 많은 이온을 전극 주변으로 유도하기 때문인 것으로 사료된다. 즉 동일한 간격을 갖는 두께가 서로 다른 전극을 사용했을 때 전극두께가 얇을수록 증착율이 떨어졌는데 이는 전극의 두께가 얇을수록 각각의 전극에 걸리는 field의 영역이 작아지기 때문에 기판주변까지 이온들을 가속시킬 에너지가 상대적으로 떨어지기 때문인 것



(a)

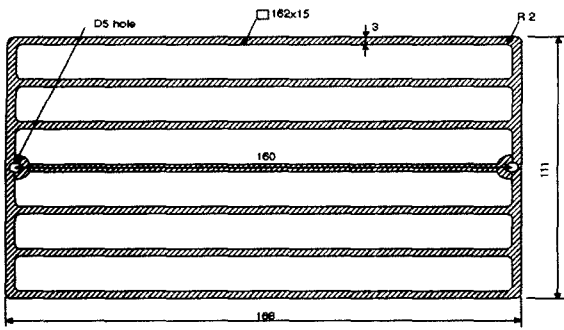


(b)

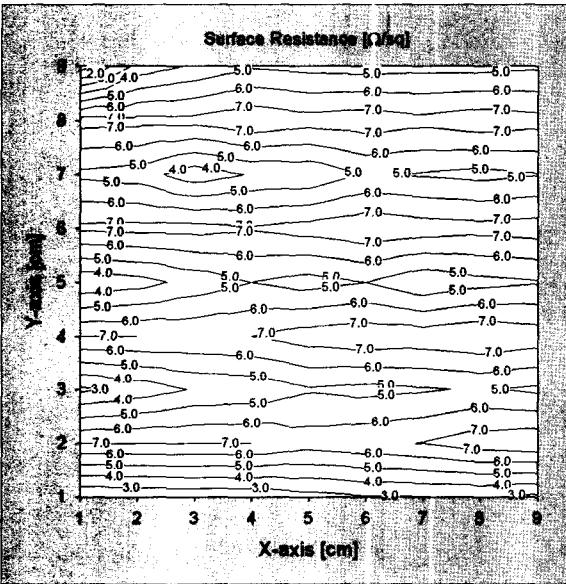
[그림 6] (a) 두께가 5cm, 간격이 3cm인 사각전극과 (b) (a)전극에 의해 증착된 Cu/C:H 막의 표면 저항분포.

로 보인다. 반면 전극이 필요 이상으로 넓은 경우 이온들이 전극표면과 그리드에 집중되는 정도가 커져서 오히려 그리드의 에칭을 유도하며 이온들의 이동경로를 방해하여 불균일한 막이 형성될 수 있다.

그림 7은 두께가 0.3cm인 사각 전극을 사용하여 전극간격이 그림 5, 6에 나타난 간격보다 조밀한 1.5cm



(a)



(b)

[그림 7] (a) 두께가 3cm, 간격이 1.5cm인 사각전극과 (b) (a)전극에 의해 증착된 Cu/C:H 막의 표면저항분포.

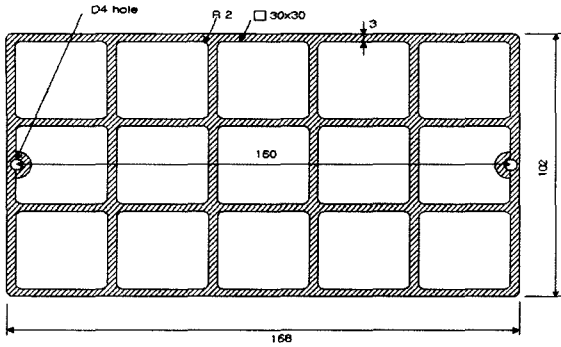
로 평행하게 만들어진 전극을 사용하였을 때 증착된 막의 표면 저항 분포도를 나타낸 그림으로 증착된 막의 표면 저항분포는 그리드의 줄무늬가 그대로 형성되어 전극이 있는 밑 부분에서는 저항이 7Ω/sq로 전극에 의해 표면으로 전달되는 이온의 흐름을 방해하여 높게 나타났으나 전체적인 저항분포는 3~7Ω/sq

로 두께가 0.6cm인 사각전극에 의해 증착된 막 보다 균일한 저항분포를 나타내고 있다. 그러나 두께가 두꺼운 전극을 사용했을 때 보다 전극의 음영부분에서 그리드의 줄모양이 더 현저히 나타남을 확인 할 수 있었다.

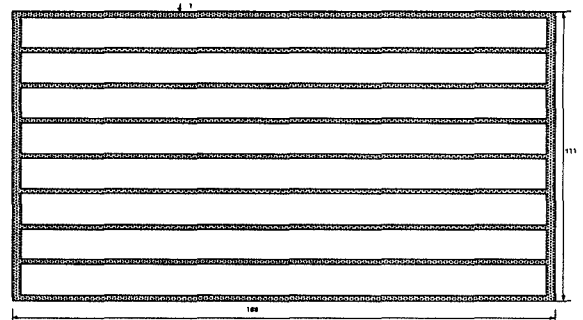
그림 8은 0.3cm두께의 그리드 형태가 정사각모양인 전극을 사용하여 그리드 면적이 3×3cm인 폭 16.8cm, 길이 10.2cm크기의 전극을 사용하여 10×10cm크기의 고분자수지표면에 증착된 구리박막의 표면 저항 분포도를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 제조된 구리막은 전극이 있는 바로 밑 부분의 음영부분에서 증착이 일어났으나 Cu이온의 함량이 낮아 표면저항이 높은 반면 이온의 흐름에 방해받지 않는 매쉬의 사각공간 내에서 증착된 막은 원 형태의 저항분포를 나타내었다. 즉 전극의 그리드의 중앙부분에서는 플라즈마 내에 생성된 이온들을 효율적으로 기판근처로 유도하여 3~5Ω/sq 정도의 저항분포를 갖는 막이 형성되었으나 전극의 음영부분에서는 20~24Ω/sq의 저항분포를 나타내었다.

그림 5~7과 그림 8에 나타난 사각전극의 그리드의 모양이 평행한 줄 모양일 때와 cross된 정사각형 모양일 때를 비교해보면 단위 그리드가 평행한 줄 모양일 때 증착된 막이 더 두껍고 균일하게 이루어졌는데 평행한 줄 모양 일 때는 전극 주변에 생성된 전자기장이 전극 사이를 통과하는데 더 큰 에너지를 제공해 줌으로써 기판표면에 더 많은 Cu이온이 함유된 반면, 그리드의 모양이 cross된 경우 전극이 교차되는 지점에서 높은 전장의 분포와 기판으로 이동하는 이온의 이동경로를 방해하여 증착된 막은 단위 그리드의 모양이 선명한 저항분포를 나타내고 있다.

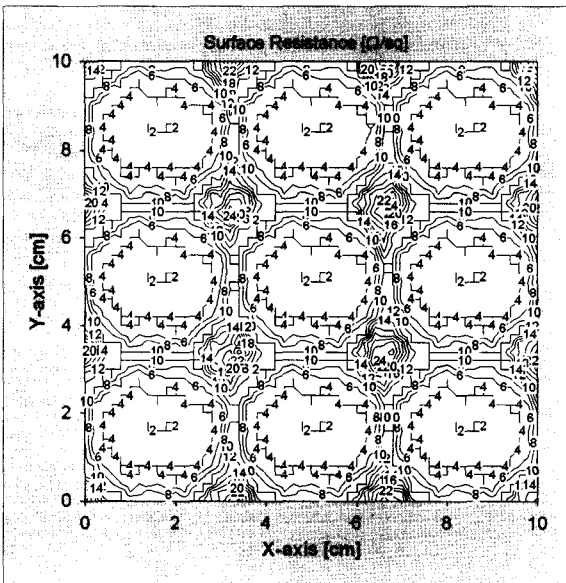
그림 9는 직경이 0.1cm인 둥근 전극을 사용하여 전극간의 간격이 1cm가 되도록 만들어진 grill 형태를



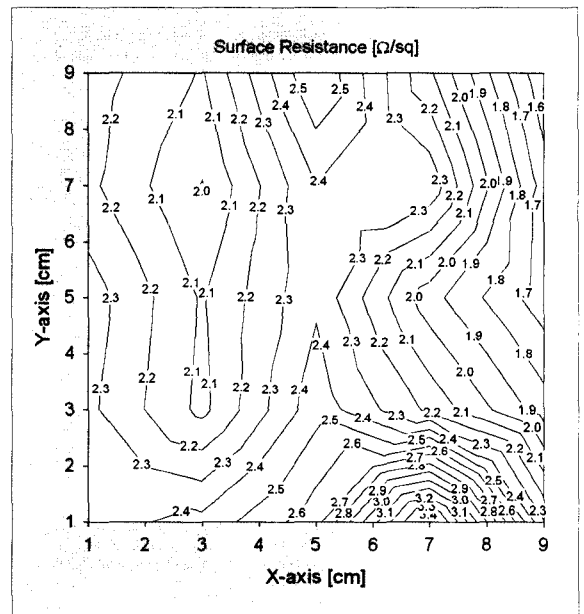
(a)



(a)



(b)



(b)

[그림 8] (a) 두께가 3cm, 전극 그리드가 3×3cm인 사각전극과 (b) (a)전극에 의해 증착된 Cu/C:H 막의 표면저항분포.

[그림 9] (a) 직경이 0.1cm, 간격이 1cm인 원형전극과 (b) (a)전극에 의해 증착된 Cu/C:H 막의 표면저항분포.

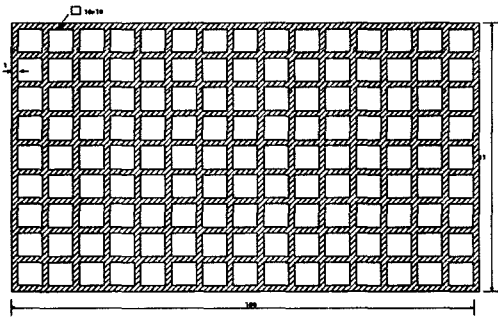
사용하였을 때 증착된 막의 표면저항분포를 나타내었다. 증착된 막에는 전극의 음영부분에서 줄무늬 형태의 그리드모양이 형성되었으나 사각전극보다 균일한 전장분포의 형성과 이온들과 전극의 충돌각도가 커 고분자 기질에 도달하는 이온이 많아 전극 음영부분

에서 저항분포가 사각전극을 사용했을 때 보다 균일 하였으며 전체적으로 1~3Ω/sq의 저항분포를 나타내었다.

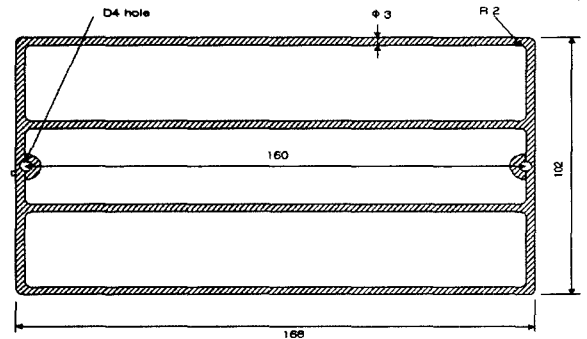
한편, 폭 16.8cm, 길이 10.2cm로 전극크기는 동일 하고 직경이 0.1cm인 둥근 전극으로 그리드의 면적이

1×1cm인 정사각형 mesh형태로 제조된 전극을 사용하였을 때 증착된 막의 저항분포를 그림 10에 나타내었다. 증착된 막은 기판의 모든 영역에서 그리드 형태의 모양대로 희미하게 증착되었을 뿐 거의 증착이 이루어지지 않았고 그리드의 가장자리가 있는 부분만 다소 넓고 연속적인 코팅막을 형성하였다. 증착된 막

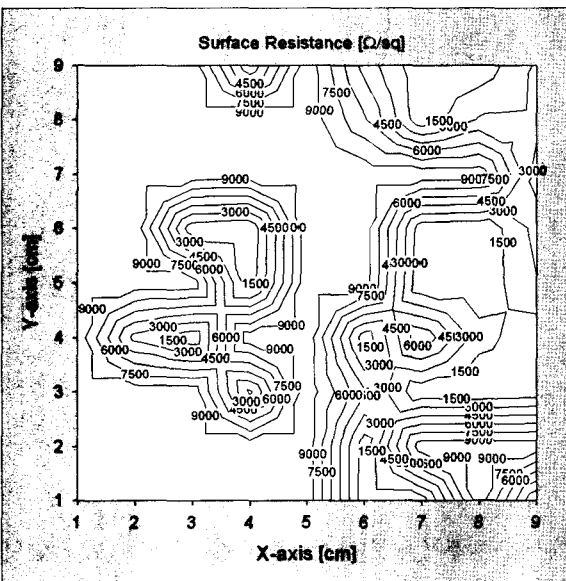
의 표면저항분포는 1500~9000Ω/sq의 범위로 Cu이온의 함량이 낮은 막이 형성되고 저항분포도 아주 불균일한 것으로 나타났다. 이는 그림 8에 나타낸 3×3cm의 그리드를 갖는 사각전극을 사용하여 증착된 막과 비교해 볼 때 저항분포가 더 불균일하였는데 그 이유는 작은 그리드를 갖는 전극은 기질로 전달되는 이온의 경로를 방해하는 전극의 면적증가와 이온들이 기질로 전달될 수 있는 중심부분의 영역이 줄어들었기 때문인 것으로 사료된다.



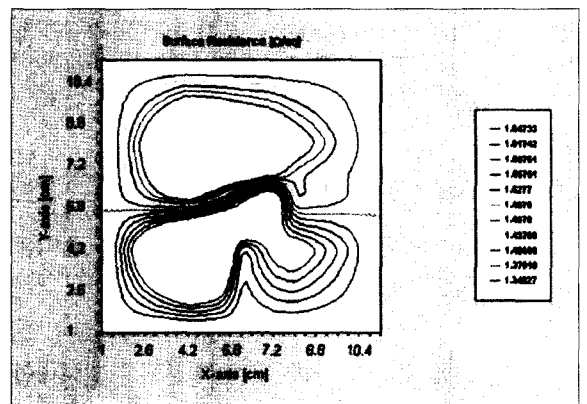
(a)



(a)



(b)



(b)

[그림 10] (a) 직경이 0.1cm, 전극 그리드가 1×1cm를 갖는 원형전극과 (b) (a)전극에 의해 증착된 Cu/C:H 막의 표면저항분포.

[그림 11] (a) 직경이 0.3cm, 간격이 3cm인 원형전극과 (b) (a)전극에 의해 증착된 Cu/C:H 막의 표면저항분포.

그림 11은 직경이 0.3cm인 원형전극으로 전극간의 간격이 3cm로 평행하게 만들어진 그리드를 사용하여 증착된 Cu/C:H 막의 저항 분포를 나타낸 그림으로 1.3~1.6Ω/sq의 매우 균일막의 증착되었음을 알 수 있었다. 전극이 얇고 간격이 3배로 조밀한 조건에서 증착된 그림 10과 비교 할 때 전극 두께와 그리드의 간격이 저항분포가 다른 막을 형성함을 알 수 있다. 즉, 전극간의 거리가 3cm일 때가 1cm일 때보다 더 균일한 증착막을 형성하였는데 이는 전극간의 간격이 좁을 때는 전극 사이의 중간 지점의 field가 낮고 전극 부분이 가장 높게 되어 이온들은 전극주위에만 집중되어 field가 낮게 형성된 전극하단 부분은 증착이 잘 이루어지지 않는 것이다. 하지만 전극간의 거리가 3cm일 때는 전체적으로 전기장의 분포를 균일하게 형성되어 균일한 증착이 이루어진 것으로 사료된다.

4. 결 론

DC bias가 결합된 ECR플라즈마를 사용하여 상온에서 고분자 수지에 전도성 구리막을 전극형태와 전극간격의 변화에 따라 증착한 후 박막균일도에 미치는 영향을 고찰하였다. 전극 모양의 변화에 따라 증착된 막은 전극 주변의 사각 모서리에서 형성되는 전기장의 불균일한 분포를 갖는 사각전극보다 균일한 전기장 분포를 형성하는 원형 전극을 사용할 때 전도도가 균일한 막을 얻을 수 있었다. 전극의 그리드 형태는 cross된 전극보다 평행한 선형 형태의 전극이 박막의 균일도를 향상시키는데 매우 유리하였다. 또한 전극의 두께는 0.3~0.6cm가 적절하였으며, 전극의 간격은 1cm이상 4cm이하로 제작하는 것이 박막의 균일도를 향상시킬 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] Bertrand, P., Lambert, P. and Travaly, Y., "Polymer metallization: Low energy ion beam surface modification to improve adhesion, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms", Nucl. Instrum. Methods, B 131, 1997, pp.71~78.
- [2] Wen, X., Zhou, K., Zhang, Y., and Cao, W., "Structure and properties of Fe-containing polymer composite films prepared by PEMOCVD", Thin Solid Films, 303, 1997, pp.146~150.
- [3] Lugscheider, E., Bärwulf, S., Riester M. and Hilgers, H., "Magnetron sputtered titanium nitride thin films on thermoplastic polymers", Surface and Coatings Technology, 116-119, 1999, pp.1172~1178.
- [4] Riester, M., Bärwulf, S., Lugscheider, E. and Hilgers, H., "Composition of the interface region of sputtered titanium nitride thin films on thermoplastic polymers", Surface and Coatings Technology, 116-119, 1999, pp.1179~1182.
- [5] Fortunato, E., Nunes, P., Marques, A., Costa, D., Aguas, H., Ferreira, I., Costa, M.E.V., Godinho, M.H., Almeida, P.L., Borges, J.P. and Martins, R., "Transparent, conductivity ZnO:Al thin film deposited on polymer substrates by RF magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology, 151-152,

- 2002, pp.247~251.
- [6] Stefan, G., Tobias, M. and Rolf, W., "Thick metallization-layers on polymers through vacuum-technology", *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 2003, pp.24~26.
- [7] Naomi, J., Milutin, S., Chris, L. and Claude, R., "Vacuum metal deposition: factors affecting normal and reverse development of latent fingerprints on polyethylene substrates", *Forensic Science International*, 115, 2001, pp.73~88.
- [8] Bertrand, P., Lambert, P. and Travaly, Y., "Polymer metallization : Low energy ion beam surface modification to improve adhesion", *Nuclear Instruments and methods in Physics Research*, B131, 1997, pp.71~78.
- [9] Schiller, S., Kirchhoff, V., Schiller, N. and Morgner, H., "PVD coating of plastic webs and sheets with high rates on large areas", *Surface and Coatings Technology*, 125, 2000, pp.354~360.
- [10] Andrea, E.P., Krisztian, K., Heli, J., Esa, H. and Seppo, L., "Copper plating on and electrical investigation of a low permittivity cycloolefin-copolymer", *Polymer Testing*, 22, 2003, pp.657~661.
- [11] Kawai, Y. and Ueda Y., "Electromagnetic wave propagation in an ECR plasma", *Surface and Coating Technology*, 131, 2000, pp.12~19.
- [12] Yoshinobu, K. and Yoko, U., "Electromagnetic wave propagation on an ECR plasma", *Surface and Coatings Technology*, 131, 2000, pp.12~19.
- [13] Zhang, D.H., Gao, Y., Wei, J. and Mo., Z.Q., "Influence of silane partial pressure on the properties of amorphous SiCN films prepared by ECR-CVD", *Thin Solid Films*, 377-378, 1997, pp.607~610.