

연속 ECR-CVD 조업하에 RF-magnetron-sputter의 싸이클조업을 통해 PET위에 올려진 구리박막의 특성

명중윤 · 전범주* · 변동진 · 이중기*[†]

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원, 나노환경연구센터

Characteristic of Copper Films on PET Substrate Deposited by Cyclic Operation of RF-magnetron-sputtering Coupled with Continuous Operation of ECR-CVD

JongYun Myung, Bupju Jeon*, Dongjin Byun and Joongkee Lee*[†]

Dept. of Materials Science & Engineering, Korea University

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

(2005년 5월 20일 받음, 2005년 7월 11일 최종수정본 받음)

Abstract Preparation of copper film on PET substrate was carried out by cyclic operation of RF-magnetron-sputtering under continuous operation of ECR-CVD. The purpose of this study is aimed to an increase in deposition rate with keeping excellent adhesion between copper film and PET. In order to optimize the sputtering time under continuous ECR-CVD, cyclic operation concept is employed. By changing parameters of cyclic operation such as split of θ and cycle time of λ , the characteristics and thickness of the deposited copper film are controlled. As θ value increase, film thickness could confirm to increase and its surface resistivity value decreases. The highest adhesive strength appears at $\theta=0.33$ and cycle time of 30 min. The uniformity of copper film shows 5% in our experimental range.

Key words Cyclic operation, ECR-CVD, RF magnetron sputter, Copper film.

1. 서 론

현재 전자산업에서 제품의 소형화 경량화에 기인하여 내부 부품소재에서의 경량단소화는 필연적인 화두로 떠올랐다.¹⁾ 특히 플라스틱과 같은 고분자재료는 유리나 다른 금속재료에 비해 가벼울 뿐만 아니라 내 충격성에 있어서도 뛰어난 특성을 가지고 있기 때문에 비디오 레코딩 테이프,²⁾ 전자 소자재료,³⁾ packaging,⁴⁾ 전자기파차폐⁵⁾ 등 많은 산업분야에서 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 고분자의 낮은 표면에너지와 표면 핵생성의 어려움으로 인해서 전도성 재료로서 사용하기 위해 거쳐야 할 과정인 금속 코팅막 증착공정에서 많은 어려움을 겪고 있다.⁶⁾ 현재까지 시행하여 온 고분자필름에 금속막 코팅기술은 전기도금, 무전해 도금 등의 습식도금법⁷⁾과 물리적 증착법(PVD)이나 화학적증착법(CVD)과 같은 진공기술을 이용한 방법들이 있다.^{8,9)}

특히 고분자필름상에 코팅된 구리막은 flexible 인쇄회

로기관 제조의 중간소재로 사용되며, 본 기술의 개발은 인쇄회로판의 내구성 증진 및 회로의 협회치화에 많은 기여를 할 것으로 기대된다.

그러나 도금법의 경우 화학약품으로 인한 환경오염과 강산성 약품으로 인한 고분자 기판의 변형을 초래할 수 있어 고분자기판에서의 증착 시 어려움이 있으며 sputter에 의한 물리 증착법은 막 증착률에 있어서는 우수하지만 고분자 기판과의 물리적 접촉으로 인한 계면 접착성의 취약성과 1 μ m 이상의 두께에서 긴 종상성장으로 인한 종상사이의 균열 발생으로 막 접착력에 있어서 약점을 보이는 단점을 가지고 있다. 화학증착법에 하나인 MOCVD(Metallic Organic Chemical Vapor Deposition)법은 고분자 표면에 많은 활성화 에너지를 필요로 할 뿐만 아니라 유기금속 전구체를 분해하는데 있어서 높은 열 에너지를 필요로 하기 때문에 열에 민감한 고분자 기판에서의 증착 시 적절하지 않다.^{10,11)} 이로 인해 최근 주목 받고 있는 기술 중에 하나가 ECR-CVD(electro cyclotron resonance chemical vapor deposition)이다. 이 증착법은 반응가스가 고밀도의 플라즈마 상태로 존재하여 저온에

[†]E-Mail : leejk@kist.re.kr

서 화학증착이 가능하기 때문에 고분자와 같이 열에 민감한 기판에서의 증착 시 상당한 장점을 가지고 있다.^{12,13)} 특히 고진공에서 성막이 가능하며 불순물이 적고¹⁴⁾ 플라즈마와 증착영역이 분리 되어 있어 기판 손상이 적다는 장점이 있으며¹⁵⁾ 고분자 위에 증착 시 Cu cluster들이 고분자 기판내로 침입하여 표면 접착력이 우수하고 sputter에 비해서 작은 종상들이 유기물에 의해 치밀하게 증합되어 있어 막내 접착력에 있어서도 sputter에 비해 우수하다는 것이 입증된 바 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 몇 가지의 단점이 존재하는데 첫째로 복잡한 공정변수로 인한 막내 균일도를 유지하기가 어렵고 둘째로 고가의 전구체로 인한 공정비용 문제 셋째로 느린 막 증착 속도로 인한 생산성 하락 등을 들 수 있다 이러한 문제로 인해 우수한 기술임에도 불구하고 실용화에 있어 많은 어려움을 겪어왔다. 이에 본 연구에서는 ECR-CVD의 반응기 내에 RF magnetron sputter gun을 장착하여 동시 증착을 실시하였다. 이는 CVD의 장점인 우수한 접착력과 PVD의 장점인 저가의 운영비용, 우수한 막 증착률을 동시에 만족시키는데 목적이 있다. 이때 cycle time과 cycle내의 sputter split time을 적절히 조절하여 최적값을 얻어내는 periodic operation이라는 신개념을 도입하여 periodic function(θ)에 따른 표면 비저항, 금속증착과 고분자 기질사이에 접착력, morphology, 등의 변화를 관찰하여 최적의 박막을 제조하는데 역점을 두고 본 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 장치

표면에너지가 낮고 열에 민감한 고분자(PET)수지 위에 유기 금속막을 상온 화학증착 시키기 위해서 ECR-CVD 장치를 사용하였다. Fig. 1에서 실험장치에 대한 개략적인 모식도를 나타내었다. 반응기 상부에 위치한 상 하단 전자석을 통해 생성되는 875Gauss의 자기장 내에서 전자들은 로렌츠 힘에 의해서 원(cyclotron)운동을 하게 된다. 이때 주파수 2.45 GHz의 마이크로파가 직각 도파관을 통해 반응기 내로 도입되게 되고 전자의 회전진동수와 마이크로파의 회전진동수가 일치하게 되어 공명(resonance)현상이 발생하게 된다. 이렇게 만들어진 영역을 ECR 영역이라 부른다. 이 영역은 상 하단 전자석의 전류입력 값의 조절로 위치를 조정할 수 있다. 이러한 ECR 영역을 전자들이 통과하게 되면 공명조건을 만족하게 되어 고 에너지 준위로 증착 영역에 도달하게 된다.

이러한 원리로 작동하는 ECR-CVD 장치의 chamber 뒤쪽에 자체 제작한 $3 \times 12 \text{ cm}^2$ 의 사각 sputter case에 99.9%의 순도를 갖는 Cu target을 장착하여 고정시켰다. sputtering방식은 13.56 MHz의 주파수를 갖는 radio fre-

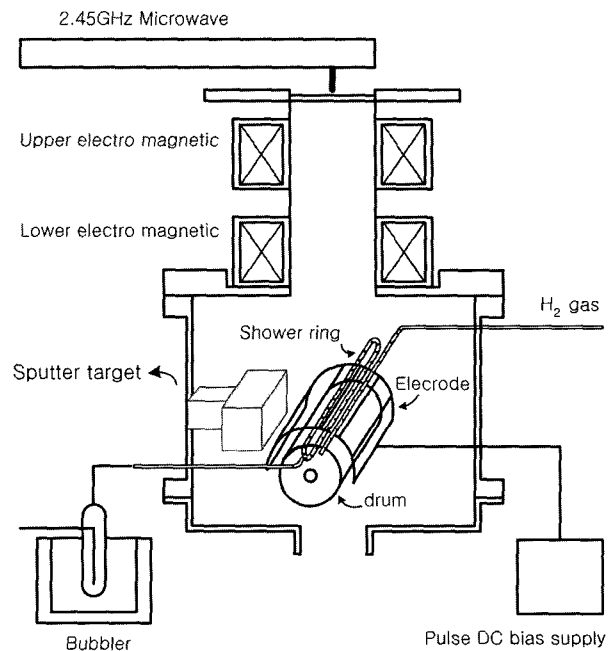


Fig. 1. Schematic diagram of the ECR-CVD coupled with RF-magnetron sputter target.

quency발생장치(Auto Electric.Co)가 연결된 rf magnetron 방식을 사용하였다. 반응기내 base pressure를 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torr을 유지하기 위해서 510l의 turbomolecular pump (Blazers TPU 510)와 두개의 보조 펌프 root blower pump와 mechanical pump가 순차적으로 연결되어 있다. 반응기내 공정압력의 제어와 압력 측정을 위하여 조압범위가 $10^{-3} \sim 2$ torr인 pirani gauge와 조압범위가 $10^{-10} \sim 10^{-3}$ Torr인 penning gauge를 사용하였고 압력의 조절은 throttle 밸브를 사용하였다. Cu CVD를 위한 유기금속 전구체로 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 를 사용하였고, 이것을 110°C 로 유지된 oil bath에 넣고 Ar 가스를 주입 bubbling을 일으켜 chamber 내부로 유입시켰다. Ar가스는 유기금속 전구체의 carrier 가스로 사용될 뿐만 아니라 sputter의 플라즈마 가스로도 동시에 이용되었다. ECR-CVD의 플라즈마 가스로는 수소가 사용되어 증착되는 Cu박막의 조성을 제어 하였다. sputter의 전원공급 장치로는 digital RF power supply (Auto Electric .Co)가 사용되었다.

2.2 실험 방법

고분자 표면에 PVD-sputter와 ECR-CVD의 각기 다른 방법으로 제조한 구리 박막을 적절한 비율로 증착시키기 위해서 싸이클조업이라는 개념을 도입해 실험을 실시하였다. 박막의 adhesion은 substrate와 초기 박막영역의 interface가 많은 영향을 미치므로³⁾ 증착초기 30분 동안은 PET와의 계면 접착력이 우수한 ECR-CVD단독으로 박막증착을 실시하였고 ECR-CVD로 계속 증착하는 중간에

Table 1. Experimental conditions for preparing Cu/C films on PET by ECR-CVD and RF magnetron sputtering

Processing Conditions	
Substrate	PET(Polyethylene Terephthalate)
Base pressure	$1 \times 10^{-4} \sim 10^{-5}$ Torr
Work pressure	25 mTorr
Bubbler pressure	200 Torr
Deposition temperature	Room temperature
Bubbler temperature	110°C
Carrier gas flow rate	75 sccm
Plasma gas flow rate	25 sccm
Microwave power	700 W
Upper magnet current	170 A
Lower magnet current	120 A
Deposition time	2 hours
(-)DC bias voltage	1.7 Kv
Sputter power	200 W

적절한 sputter split time을 정하여 periodic function (θ)=0.17, 0.33, 0.5, 0.67 변화시켰고 총 증착시간은 120 분으로 실험을 실시하였다. 이중 가장 우수한 특성의 박막을 정하여 θ 를 고정시킨 상태에서 cycle time을 20,

30, 40분으로 변화시켜 특성 변화를 관찰하였다. 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2.1. 싸이클조업의 개념

싸이클시간 동안 특성에 변화를 줄 수 있는 대상 시간을 변화시켜 반복 조작하는 기술로서 본 실험에서 ECR-CVD 증착동안에 sputter의 split을 어느 시점에서 어느 정도의 시간으로 해주느냐를 결정하는데 이용되었다. 전체적인 이해를 위해 아래 그림 Fig. 2에서 개념도를 나타내었다.

Fig. 2에서 전체 증착시간에서 4개 구간으로 나누어진 각각의 부분들을 cycle time(τ)라고 하고 각각의 구간에서 sputter를 조업하는 시간(검은 영역)을 object time(λ)이라고 명기 하였다. 이러한 두개 상수의 비를 스플릿(θ)이라 하여 이 값을 변화시킴으로써 최상의 박막 특성을 도출하는 방법을 싸이클 조업이라 부르고 이 방법을 통해 본 실험을 진행하였다.

2.3 분석 방법

분석방법으로는 표면형상과 막 두께를 확인하기 위해 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)을 사용하였고 박막내의 성분을 조사하기 위해서 AES (Auger Electron Spectroscopy)분석을 실시하였다. 제조된

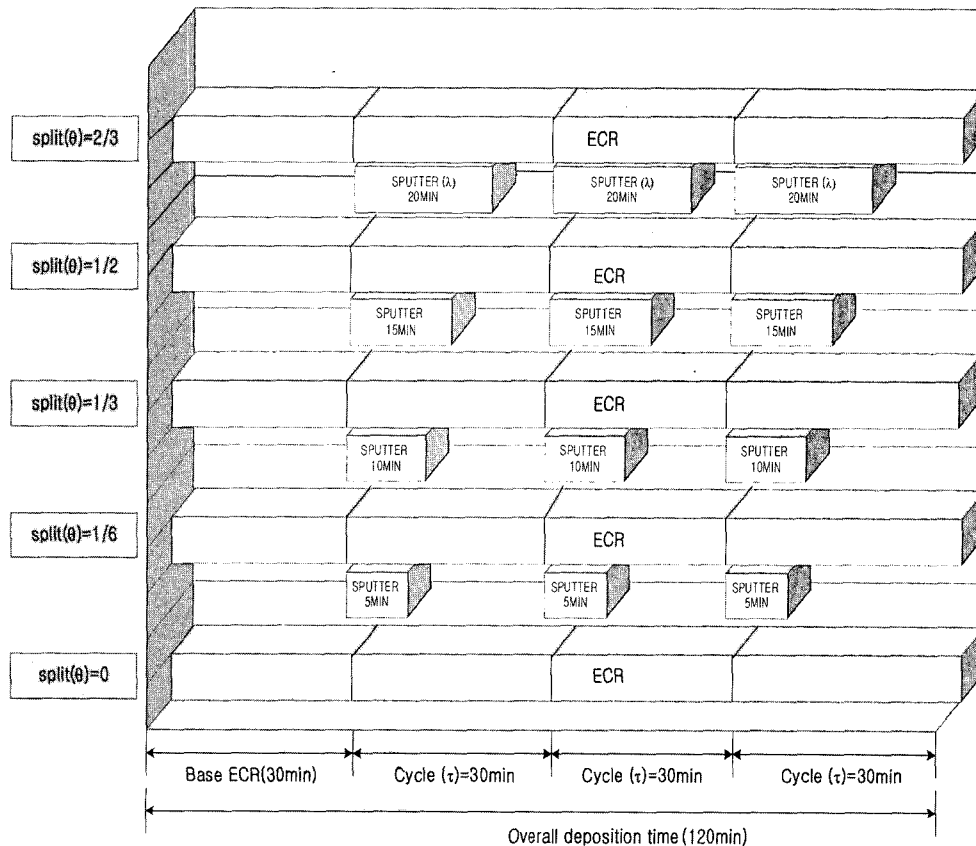


Fig. 2. Concept of periodic operation using ECR-CVD and magnetron sputter. (a) $\theta=0.17$, (b) $\theta=0.33$, (c) $\theta=0.5$, (d) $\theta=0.67$

시편의 adhesion의 정량적인 분석을 위해서 ASTM D5179에 의거하여 인장시험 측정법을 실시하였다. 인장 시험 장치로 instron[®]을 사용하였고 5 mm/min의 pull off speed와 50 kg의 load cell의 조건에서 실험을 실시하였다. 또한 막내의 종상과 유기물의 중합상태를 확인하기 위해서 TEM(transmission electro microscopy)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면형상 및 증착률

3.1.1 표면형상

Fig. 3은 싸이클조업에 의한 표면 형상과 두께측정을 위해 실시한 SEM 분석 사진이다. 스플릿(θ)값이 증가함

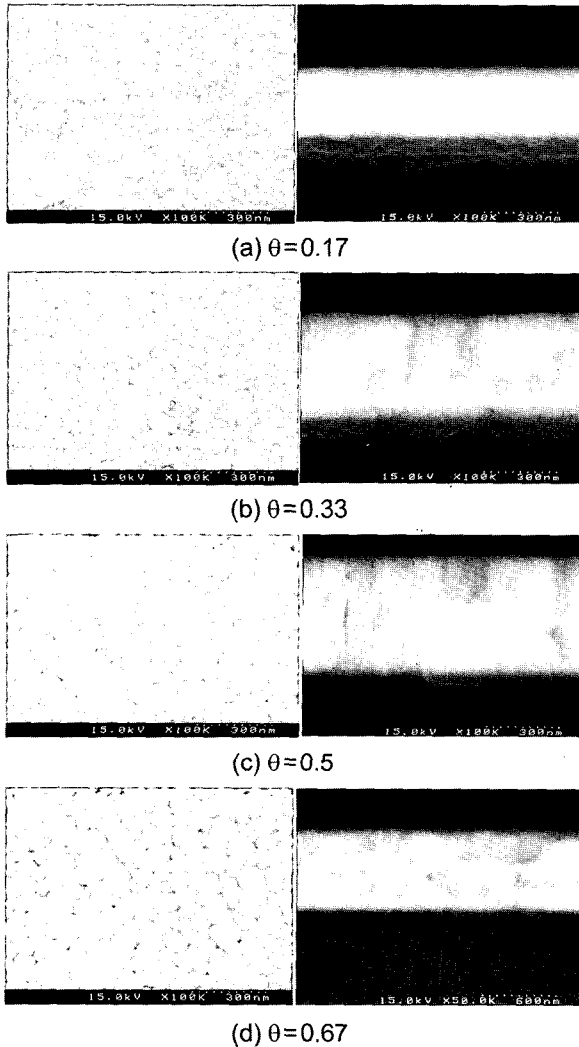


Fig. 3. Cross-sectional scanning electron microscopy of Cu films deposited by ECR-CVD and magnetron sputter for various split. The other reaction conditions as Table 1. Cycle time of 30 minutes. (a) $\theta=0.17$, (b) $\theta=0.33$, (c) $\theta=0.5$, (d) $\theta=0.67$.

에 따라서 grain의 경계가 커지고 크기도 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 θ 값이 증가함에 따라서 sputter 증착시간이 증가하게 되고 이에 따라 sputter에 의해 발생하는 구리막내의 column의 길이가 길어지면서 그에 따른 column사이의 틈이 좀더 크게 벌어짐에 따른 것이라고 생각 된다. 단면사진에서는 θ 값이 증가함에 따라서 박막두께가 점점커지는 것을 확인할 수 있었다 (단 그림에서 $\theta=0.67$ 의 단면사진은 화면에 다 들어가지 못하는 관계로 1/2로 축소하였음).

3.1.2 막 증착률

Fig. 4는 SEM 사진으로 확인한 막의 두께를 공정시간으로 나누어 줌으로써 분당 막 증착률을 그래프로 나타낸 것이다. 역시 SEM사진의 결과와 같이 θ 값이 커짐에 따라서 직선적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 θ 값이 증가함에 따라서 각 싸이클에서 ECR-CVD 와 RF magnetron sputter 가 동시 증착되는 시간이 늘어나게 되고 이것이 증착률 증가로 나타나게 되었다고 생각된다. 스플릿 (θ)=0.67에서 막 증착률이 다소 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있었는데 이는 sputter의 막 증착률이 초기 핵 생성 및 column의 성장방향이 결정되는 시간을 지난 후에 막 성장속도가 이전 성장속도에 비해 향상된다는 사실에 근거한 결과라고 생각된다. $\theta=0.17$ 의 단면 사진에서 싸이클간의 경계가 보이는 것을 확인할 수 있었고 $\theta=0.33$ 에서는 이러한 경계가 사라지면서 벌크재료와 유사한 형상을 발견할 수 있었다. $\theta=0.5$ 를 지나면서 층과 층사이의 균열이 발생하는 것도 확인할 수 있었고 $\theta=0.67$ 에서는 박막 두께가 두꺼워지면서 크랙이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 스플릿이 증가함에 따라서 종상과 종상의 간격은 넓어지는 반면에 이를 메워주는 CVD 전구체에서 생산되는 유기물의 양은 일정하므로 전체적인 막 성장률은 증가했지만

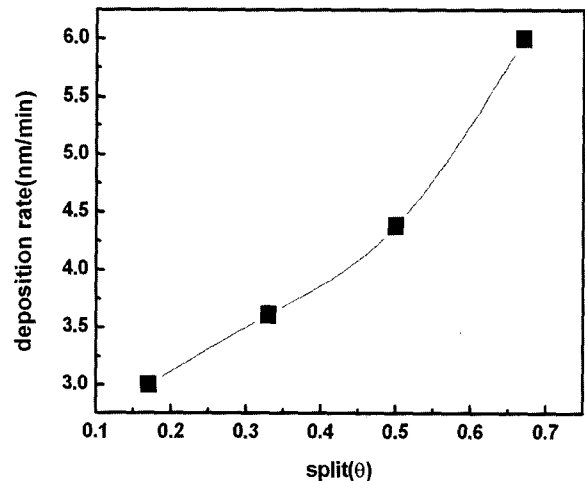


Fig. 4. Dependence of split on the deposition rate of Cu films. Cycle time of 30 minutes. Reaction conditions as Table 1.

상대적으로 층과 층사이가 완전한 중합이 이루어지지 않은 들뜬 막으로 성장되었기 때문이라고 생각된다.

3.2 AES depth profile

Fig. 5는 스플릿(θ)=0.17에서의 AES depth profile을 나타내고 있다. 산화로 인해 표면에서 소량의 산소가 발견되다가 막 내부로 갈수록 점점 작아지는 것을 발견할 수 있었다. 이는 Cu(hfac)₂가 기상 분해 될 때 생긴 H₂ 분자가 O와 결합을 형성하여 반응기 밖으로 빠져나가기 때문이다.¹⁶⁾ 막의 대부분은 구리와 카본으로 구성되어 있다는 것을 확인할 수 있었는데 구리비율이 증가하면 카본비율이 감소하고 구리비율이 감소하면 카본비율이 증가하는 형태로 반복되다가 기판 표면에서 카본비율이 구리비율을 역전하는 형태로 그래프가 나타나고 있다. 이러한 그래프 형태는 각 사이클에서 ECR-CVD와 sputter가 동시 증착될 때 구리의 상대적 비율이 카본에 비해서 훨씬 증가하게 되다가 ECR-CVD 단독으로 증착이 진행되는 영역에서는 구리와 카본의 격차가 작아짐에 따라서 나타나는 것으로 생각된다. 구리와 카본량이 같아지는 부근이 기판과 박막의 계면이라고 생각할 때 PET표면 내부에 구리 cluster가 기판에 인가된 dc-bias의 인력에 의해 박혀 있다는 것을 이 그래프를 통해 확인할 수 있었고 이것이 접착력에 많은 영향을 줄 것이라고 생각된다. 이러한 결과를 통해서 막 내부는 구리결정에 카본 형태의 유기물이 주기적으로 중합되어 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3. 표면 비저항과 저항 균일도.

3.3.1 표면 비저항

스플릿(θ) 변화에 따라 제조된 막의 표면 비저항 값과 저항 균일도를 알아보기 위해서 four point probe method를 이용하여 제조된 시료의 표면저항을 측정하였고 이를 Fig. 6에 나타내었다. θ 값이 증가함에 따라서 표면 비저항 값이 큰 폭으로 감소하는 것을 확인할 수 있었는데 거의 구리 벌크저항에 가깝게 감소되어짐을 확인할 수 있었다. 이처럼 θ 값이 증가함에 따라 저항 값이 감소되는 것은 θ 값이 증가함에 따라 막 두께가 증가하게 되고 막 두께가 250 nm 이상이 되었을 때부터 제조된 Cu막에는 island가 사라지고 연속적인 박막이 형성되어 Cu bulk와 비슷한 저항을 가지게 되기 때문이다.¹⁷⁾ 또한 앞의 SEM 사진에서 보았듯이 θ 값이 증가함에 따라서 grain size가 증가함을 알 수 있었는데 grain size가 증가함에 의해서 grain boundary scattering현상이 감소하게 되고 결국 이것이 저항의 감소를 가져오게 된 것이라고 사료 된다.¹⁸⁾ 그래프에서 $\theta=0.17$ 과 0.33사이에서 저항 감소 폭이 커지다가 그 이후로 감소 폭이 작아짐을 확인할 수 있었는데 이것은 두께가 증가함에 따라서 저

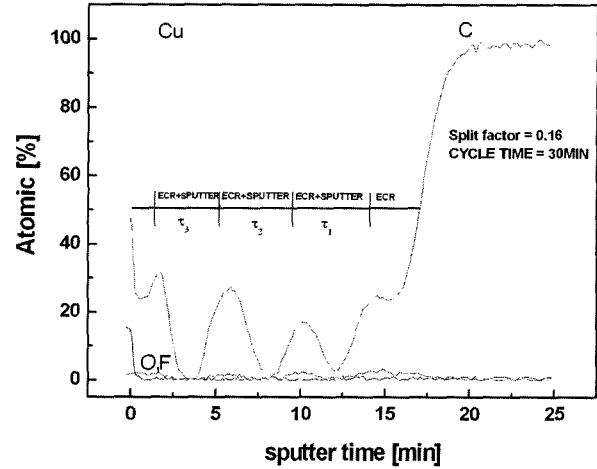


Fig. 5. AES depth profiles of Cu films deposited by ECR-CVD and RF-Magnetron sputter at split of 0.17.

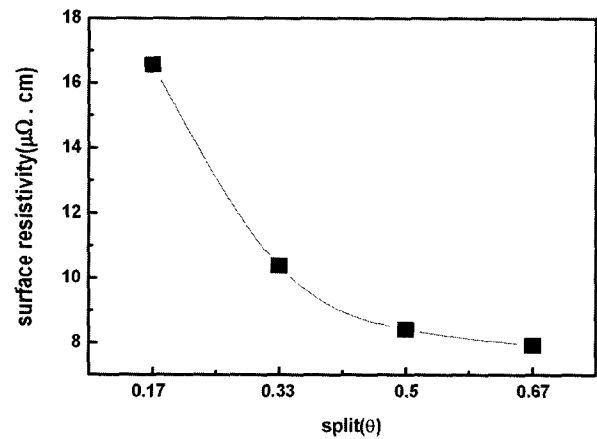


Fig. 6. Dependence of split on surface resistivity of Cu films. Cycle time of 30 minutes. Reaction conditions as Table 1.

항 값이 한계 저항치인 Cu bulk저항에 가까워짐에 따른 것이라고 사료된다.

3.3.2 저항 균일도

Fig. 7은 표면 저항측정에 기초로 그려진 2D contour map을 보여주고 있다. 대표적으로 $\theta=0.16$, 0.5에서의 값으로 나타내었는데 저항 균일도가 5~6% 정도로서 전체적으로 고른 저항분포를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 기존 원형 타겟에 비해 사각 sputter타겟이 기판의 전 영역을 cover함에 따라 증착속도가 기판 전 영역에서 일정하게 유지되었기 때문이라고 생각된다.

3.4 표면 접착력

Fig. 8은 periodic function(θ)에 따른 접착력 변화를 instron을 통해 측정된 값을 나타내고 있다. 전체 30회 실험을 실시하여 평균값으로 환산하여 나타내었다. 전체적인 그래프 모양은 $\theta=0.33$ 에서 최고값을 나타내다가 점

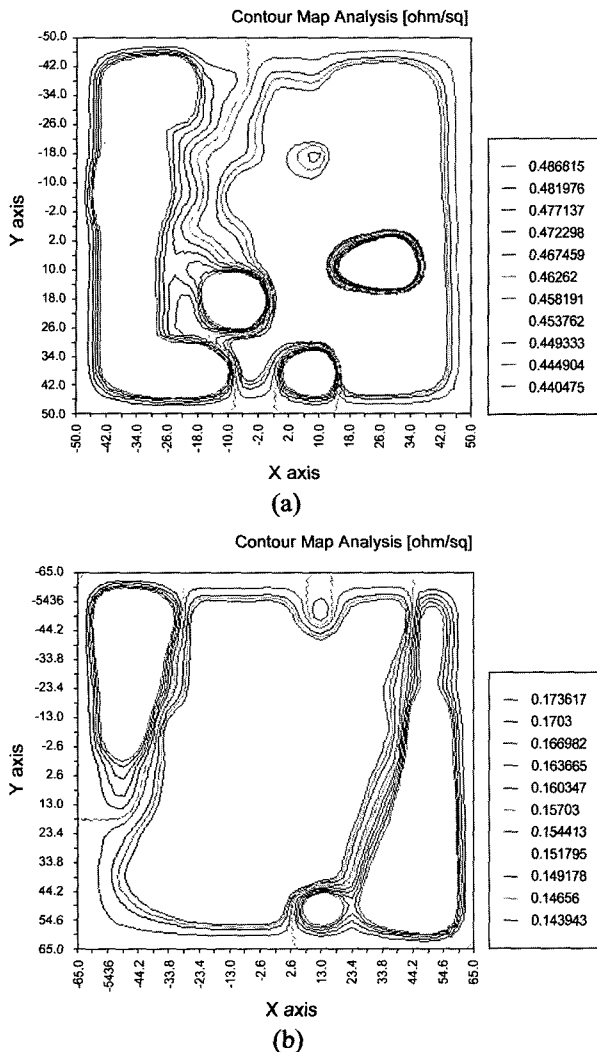


Fig. 7. Surface uniformity of Cu film deposited by periodic operation of ECR-CVD and magnetron sputter periodic function (a) $\theta=0.17$ and (b) $\theta=0.5$.

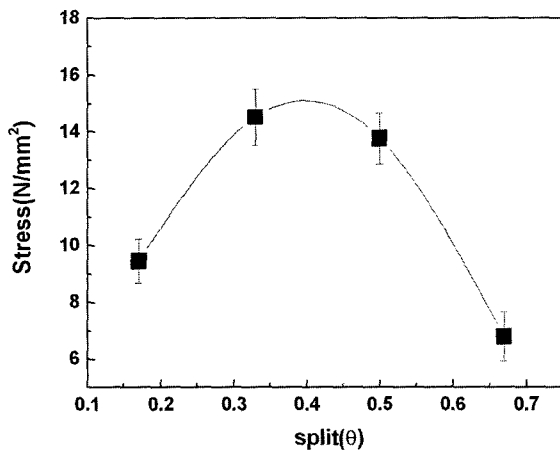


Fig. 8. Effect of split on the pulling strength of Cu films deposited by cyclic operation of ECR-CVD and magnetron sputter. Cycle time of 30 minutes. Reaction conditions as Table 1.

점 하락하여 $\theta=0.67$ 에서 최소값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 원래 박막의 접착력은 계면의 화학결합과 기계적 성질이 중요한 영향을 미치는 것으로 알려졌지만 이번 실험에서는 증착초반 seed층을 결합력이 우수한 것으로 입증된 ECR-CVD로 30분 동안 증착함으로써 계면 접착력에서는 모든 시편에서 동일하다고 판단하였다. 접착력 실험을 통해 알 수 있었던 것은 $\theta=0.33$ 까지는 PET와 Cu의 계면에서 탈리현상이 발생하였지만 $\theta=0.33$ 을 넘어선 $\theta=0.5, 0.67$ 에서는 Cu중간막이 탈리되는 현상을 발견할 수 있었다.

이러한 현상은 θ 값이 증가함에 따라서 막 두께가 증가하게 되었고 이에 따라서 column과 column사이가 벌어진 균열에 취약한 막이 성장되었을 것으로 판단된다. 하지만 $\theta=0.33$ 까지는 이런 종상사이에 나타난 균열을 ECR-CV D증착시에 발생하는 유기물에 의한 중합반응에 의해 적절하게 메워줌으로써 균열이 발생하지 않는 막이 생성되었을 것으로 사료된다. 하지만 $\theta=0.33$ 을 넘어서면서 column의 길이는 늘어나고 균열은 넓어지는 반면에 ECR-CVD에서 생성되는 유기물들의 양은 일정하기 때문에 이러한 균열을 메우기에 부족하게 됨으로써 다시 균열에 취약한 막으로 성장되었을 것으로 예측된다. 보통 고분자와 금속간의 접착력은 기관기질과 기관위에 증착되는 금속물질에 따라 차이가 있지만 전체적인 접착력이 $6\sim 14\text{ N/mm}^2$ 로서 타 공정에 비해 비교적 높은 수준의 접착력을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.¹⁹⁾ Fig. 9는 $\theta=0.67$ 에서 얻어진 박막의 PET와 박막의 계면 TEM사진을 나타내고 있다. 계면 부분을 확대한 사진에서 볼 수 있듯이 기관과 박막의 경계가 명확하지 않고 Cu cluster들이 기관내부로 주입되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 점이 계면접착력에서 우수한 결과가 나타나게 된 원인으로 작용하였을 것으로 예측된다. Fig. 10은 ECR-CVD와 sputter의 다단공정으로 증착된 막의 TEM

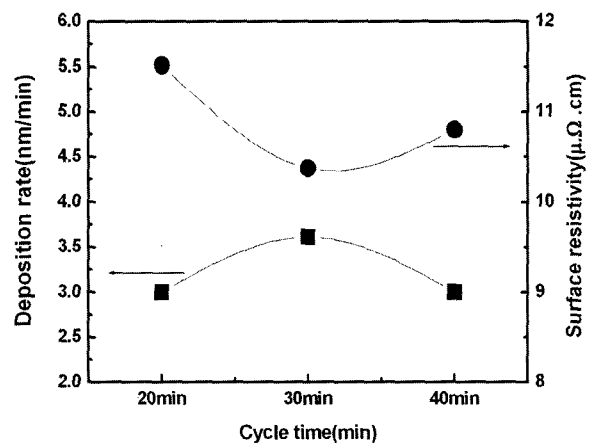


Fig. 9. Effect of cycle time on deposition rate and surface resistivity Cu films. Split of 0.33. Reaction conditions as Table 1.

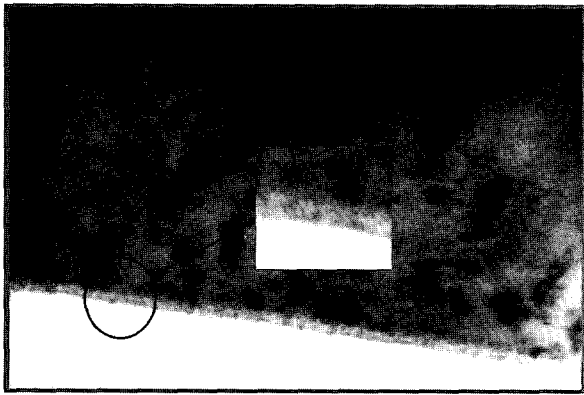
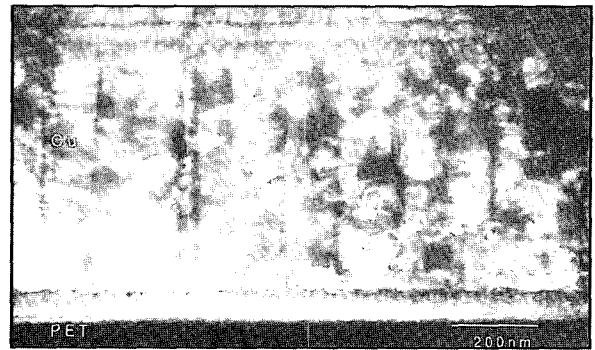


Fig. 10. Interfacial TEM image of Cu films deposited by ECR-CVD and magnetron sputter by periodic operation

사진을 비교한 그림이다. 그림에서 보이듯 왼쪽의 다단 공정 TEM사진에서는 가로축으로 ECR이 증착된 층과 sputter가 증착된 층이 구별이 되는 선들이 보여 지고 있고 세로축으로는 sputter막이 증착되면서 생성된 종상사이에 균열들이 하얗게 보여 지는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 막은 가로 세로 응력에 취약할 수밖에 없을 것으로 사료된다. 하지만 아래쪽의 periodic operation에 의해 증착된 막은 sputter와 ECR을 동시에 증착함으로써 증착 메커니즘에 따른 층간 구별도 없어지게 되었고 종상사이에 나타난 균열들을 유기물의 중합을 통해 메워 줌으로써 왼쪽 그림에서 하얗게 보여 졌던 틈들도 사라진 것을 확인할 수 있다. 이것이 결국 막 두께의 향상에도 불구하고 우수한 접착력을 유지할 수 있었던 이유라고 예측된다.

3.5 cycle time 변화효과

앞의 실험에서 살펴본 바와 같이 $\theta=0.33$ 에서 우수한 박막특성을 나타내는 것을 실험을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 스플릿을 $\theta=0.33$ 으로 고정시킨 상태에서 cycle time을 변화시켜 물성 변화를 확인하였다. Fig. 11은 cycle time 변화에 따른 박막의 증착률 변화와 표면 비저항 값의 변화를 나타내고 있다. 증착률이 cycle time 20 min에서 30 min 사이에서 증가하는 경향을 보이다가 40 min에서 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 총 증착시간을 고정시킨 상태에서 cycle time을 변화시켰기 때문에 각 실험조건에서 cycle이 들어가는 횟수가 달라지기 때문이라고 생각된다. cycle time 20 min의 경우에는 4번의 cycle이 30 min의 경우 3번 40 min의 경우 2번의 cycle이 포함된다. 이에 따라 총 증착 시간에서 sputter의 시간이 가장 많이 포함되는 cycle time 30분에서 가장 높은 증착속도를 나타낸 것으로 생각된다. 표면 비저항 값 변화는 예상했던 것과 같이 cycle time 30분에서 가장 낮은 비저항 값을 나타내는 것을 확인할 수



(a) multi-stage operation



(b) periodic operation

Fig. 11. Comparison of cross-sectional morphology of Cu films between (a) multi-stage operation and (b) periodic operation.

있었다. 이것은 막 두께가 두꺼워 질수록 막내의 결정화도가 높아짐에 기인할 수 있다. 또한 cycle time 20분에서 보다 40분에서 조금 낮은 비저항 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었는데 이는 비슷한 박막두께에서는 짧은 종상으로 다층을 구성하고 있는 막 구조가 긴 종상으로 소층을 구성하고 있는 막 구조에 비해 층간 카본 함유량이 높고 복잡한 막 구조를 가지고 있기 때문에 더 높은 비저항 값을 나타내는 것이라고 사료된다.

4. 결 론

본 실험에서는 상온에서 화학증착이 가능한 ECR-CVD와 증착속도에서 우수한 RF-Magnetron-sputter를 결합하여 빠른 증착속도를 지니면서도 접착력에서 우수한 구리박막을 고분자 표면위에 증착시키는 것에 중점을 두고 실험을 실시하였다. 싸이클조업이라는 새로운 이론을 도입하여 스플릿(θ)과 cycle time(τ)을 최적화하였다. θ 값이 커짐에 따라서 sputter 시간(λ)이 커지게 되고 이에 따라 막 두께는 비례적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 비저항 값은 반대로 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 너무 적은 스플릿값에서는 싸이클 당 많은 유

기물 함량으로 인해 접착력과 전기전도도에서 취약함을 보였고 너무 많은 스플릿 값에서는 전도도에서 좋은 값을 나타내었지만 column간의 틈은 커진 반면에 이를 중합시켜주는 유기물의 양은 일정하므로 그 틈을 완전히 메워 주지 못하기 때문에 접착력에서 좋지 않은 결과를 나타내었다. 반면에 적절한 종상길이와 그를 메워주는 유기물의 양이 일치하는 $\theta=0.33$ 에서 가장 좋은 접착력이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 적절한 cycle time을 알아내기 위해서 periodic function(θ)을 0.33으로 고정시킨 상태에서 cycle time을 20 30 40분으로 변화시켜 중합시킨 결과 cycle time 30분에서 가장 좋은 특성을 나타내었다. 이번 실험을 통해 표면 접착력과 막 두께를 동시에 만족시키는 박막을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. Lim, Y. Huh and T. Park, The Korean J. of Chem. Eng., **32**(3), 332 (1994).
2. J. Kurdi, H. Ardelean, P. Marcus, P. Jonnard and F. Arefikhonsari, Appl. Sur. Sci., **189**, 119 (2002).
3. J. F. Silvain and J. J. Ehrhardt, **236**, 230 (1993).
4. R. Cuff, G. Band, M. Benmalek, J. P. Besse, J. R. Butruille, H.M. Dunlop and M. Jacquet, Thin Solid Films, **270**, 230 (1995).
5. M. Paligova, J. Vilkacova, P. Saha, V. Kresalek, J. Stejskal and O. Quadrat, Pysica, **A335**, 421 (2004).
6. I. Park, KAIST Ph.D. dissertation, 1991, pp. 1-2.
7. V. W. L. Lim, E. T. Kang and K.G. Neoh Synthetic Metals, **123**, 107 (2001).
8. E. Lugscheider, K. Bobzin, M. Maes and A. Kramer, Thin Solid Films, **459**, 313 (2004).
9. L. Martin, J. Esteve and S. Boross, Thin Solid Films, **451-452**, 74 (2004).
10. S. Kim, J.-M. Park and D.-J. Choi, Thin Solid Films, **320**, 95 (1998).
11. S. Gu, P. Atanasova, M. J. Hampden-Smith and T. T. Kodas, **340**, 45 (1999).
12. C. A. Outten, J. C. Barbour and W. R. Wampler, J. Vac. Sci. Technol., **A 9**(3), 717 (1991).
13. S. Matsuo and M. Kiuchi, Jpn. J. Appl. Phys., **22**(4), L210 (1983).
14. J. Asmussen : "Hand book of plasma processing technology", Rossnagel, S. M., Cuomo, J. J. and Westwood, W. D.(ed.), Noyes Publication, Park Ridge (New Jergy), 1990 p.285.
15. S. Matsuo: "Handbook of Thin film Deposition Processes and techniques", K. Schuegraft(ed.) Noyes Publication, Park Ridge, New Jergy, 1988, p.147.
16. C. Oehr and H. Suhr, Appl. phys., **A45**, 151 (1998).
17. T. T. Kodas and M. J. Hamden-smith, J. of Organometallic Chemistry, **522**, 161 (1996).
18. J-W. Lim, K. Mimura and M. Isshiki, Appl. Sur. Sci., **217**, 95 (2003).
19. Y. Fujinami, H. Hayashi, A. Ebe, O. Imai, K. I. Ogata, Mat. Chem. and phys., **54**, 102 (1998).