

The Plasma Modification of Polycarbonate and Polyethersulphone Substrates for Ta₂O₅ Thin Film Deposition

Sam-Mook Kang,[†] Seok-Gyu Yoon, Won-Suk Jung, and Dae-Ho Yoon

Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
(Received October 21, 2005; Accepted November 14, 2005)

Ta₂O₅ 박막증착에서 플라즈마 전 처리를 통한 Polycarbonate와 Polyethersulphone 기판의 표면 개질

강삼목[†] · 윤석규 · 정원석 · 윤대호

성균관대학교 신소재공학과
(2005년 10월 21일 접수; 2005년 11월 14일 승인)

ABSTRACT

Surface of PC (Polycarbonate) and PES (Polyethersulphone) treated by plasma modification with rf power from 50 W to 200 W substrates in Ar (3 sccm), O₂ (12 sccm) atmosphere. From the results of modified substrates in XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), the ratio of oxide containing bond increased with rf power. As the rf power was 200 W, the contact angle was the lowest value of 14.09 degree. And the datum from AFM (Atomic Force Microscopy), rms roughness value of PES and PC substrates increased with rf power. We could deposit Ta₂O₅ with good adhesion on plasma treated PES and PC substrates using by in-situ rf magnetron sputter.

Key words : Plasma treatment, Adhesion, Contact angle, Polyethersulphone, Polycarbonate

1. 서 론

폴리머는 그 자신이 다른 재료들이 가지지 못하는 많은 장점 즉 경량성, 탄성, 내부식성 등과 대량으로 쉽게 제조가 가능해 현대 산업적으로 널리 사용되고 있는 물질이다. 하지만 폴리머 표면의 낮은 접착력 때문에 폴리머 기판 위의 여러 기능성 박막이나 코팅이 박리가 일어나는 문제점을 가지고 있어, 적용하는데 상당한 제한을 가지고 있다.^{1,2)} 이러한 문제점을 해결하기 위하여 많은 연구들이 수행되어져 왔는데, 주 원인은 폴리머의 낮은 표면 에너지와 연관이 되어 있다.³⁾ 폴리머 전체의 물성에 영향을 주지 않고 폴리머 표면 특성을 변화시키는 방법 중 대표적이고 효과적인 것은 플라즈마를 이용한 표면 개질 방법이다.^{4,5)} 플라즈마 처리를 통한 표면 개질을 하게 되면 폴리머 표면에서 기존의 결합 그룹이 끊어지고 -OH, -OOH 등과 같은 새로운 결합 그룹이 형성되고, 이러한 결합 그룹에 의한 표면의 활성화로 인하여 폴리머 표면의 젖음성과 접착력을 향상시킨다.⁶⁾

Ta₂O₅는 높은 화학적 안정성, 높은 굴절율과 매우 낮은 흡수 계수를 가진다. 광학적 특성으로 높은 굴절율을 가

지며 무반사 코팅 재료로 많이 쓰인다. 200 nm에서 900 nm까지의 파장 영역에서 효과적으로 반사율을 낮출 수 있고, 특히 300 nm에서 600 nm 파장 영역에서 더욱더 효과적이다. 또한 화학적 안정성이 뛰어나 여러 부식 환경에서 영향을 받지 않아 보호 필름으로 사용된다. 따라서, 최근 OLED(Organic Light Emitting Diode)의 수분 및 산소의 침투로 인한 수명 감소 등의 신뢰성 문제가 대두되어 이러한 문제를 해결하고자 Ta₂O₅ 박막을 보호 필름으로 형성시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻⁹⁾ 따라서 본 실험에서는 기판 재료로 널리 사용되는 PES, PC 기판을 플라즈마 전처리를 통한 표면 개질 여부를 조사하고 이에 따른 Ta₂O₅ 박막을 증착하여 표면 접착력 향상 정도를 알아보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 rf magnetron sputter를 이용하여 다양한 rf power의 플라즈마 전 처리에 의해 PES, PC 기판의 표면개질 후 Ta₂O₅를 증착시켰다. 본 연구에서 사용한 rf magnetron sputter 증착 장비의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 챔버의 기판 및 타겟에 rf power를 각각 인가하여 줄 수 있어 기판에 rf를 인가하여 플라즈마 전 처리를 수행하였고 타겟에 rf를 인가하여 타겟 물질을 증착 시켰다. 플라즈마 전 처리는 상온에서 산소를 12 sccm, 아르곤을

[†]Corresponding author : Sam-Mook Kang
E-mail : sammook@skku.edu
Tel : +82-31-290-7388 Fax : +82-31-290-7371

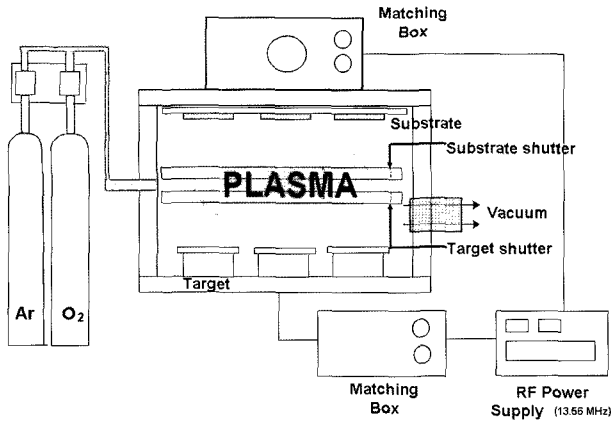


Fig. 1. A schematic diagram of the rf magnetron sputter equipment.

3 sccm을 흘려주었고, 챔버 내의 압력을 1.333×10^{-4} MPa로 고정시켰다. RF power는 50~200 W까지 변화하여 120초간 플라즈마 전 처리를 수행하였다. 기판 물질로는 0.5 mm 두께의 PES(Polyethersulphone)와 PC(Polycarbonate) 기판을 사용하였다. 플라즈마 전 처리를 수행한 후 in-situ 법으로 Tantalum(Ta, 99.95%) 타겟을 이용하여 Ta₂O₅를 증착하였다.

플라즈마 전 처리된 시편은 XPS(ESCA2000, VG micro-teach사)로 표면 결합 상태 및 정량 분석을 측정하였다. 또한 AFM(CP Research, THERO-MICROSCOPES사) 분석을 통하여 $5 \times 5 \mu\text{m}$ 영역의 표면 거칠기를 측정하였으며, wetting angle analysis(SEO 300A, Seo Inc.)를 통해서 접촉각을 측정하여 젖음성 정도를 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 다양한 기판측 rf power 변수에 따라서 플라즈마 전 처리한 PES와 PC 기판 표면을 XPS 분석을 통해서 carbon과 oxygen을 포함하는 결합의 조성비를 나타낸 것이다. 플라즈마 전 처리된 PES 기판은 rf power증가에 따라 carbon을 포함하는 결합의 양이 감소하여 rf power가 200 W에서는 62.98%로 감소하였다. 반면에 rf power증가에 따라 oxygen을 포함하는 결합의 양은 증가하여 200 W에서 28.48%로 증가하였다. PC 기판에서도 이와 유사한 경향으로 rf power의 증가에 따라 carbon을 포

Table 1. The Ratio of Elemental C and O in PES and PC Substrates

RF power	Elemental ratio			
	PES(%)		PC(%)	
	C	O	C	O
No treatment	77.97	15.79	85.66	13.97
100 W	66.79	25.38	73.43	23.74
200 W	62.98	28.48	68.08	23.81

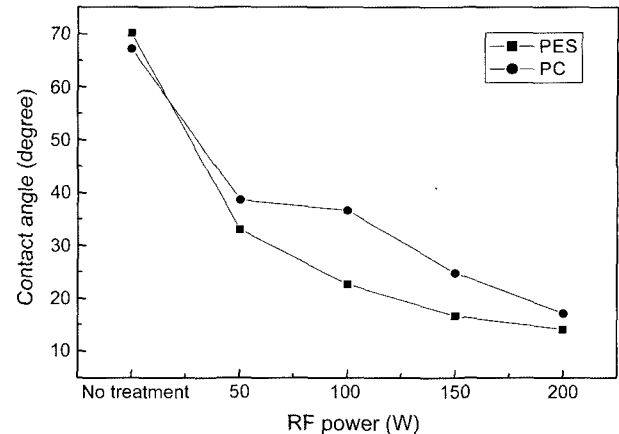


Fig. 2. Contact angle values of the PES and PC substrates at a variety of rf powers.

합하는 결합의 양은 감소하였고 oxygen을 포함하는 결합의 양은 증가하는 경향이 나타났다. 이러한 결과는 기존 PES와 PC 기판이 가지고 있던 carbon을 포함하는 결합은 끊어지고 oxygen을 포함하는 새로운 결합 비율이 증가함을 나타낸다. 플라즈마 전 처리를 통한 이온 폭격으로 폴리머 기판 표면의 기존 결합을 끊어내고 새로운 결합을 이룰 수 있는 활성화된 장소를 만든다. 이러한 활성화된 곳에서 기존의 원자나 분자 또는 주입해 주는 새로운 반응성 원소와 결합할 수 있게 된다. 이러한 영향에 의해 플라즈마 전 처리된 폴리머 기판 표면에는 oxygen을 포함한 결합의 그룹들이 증가하게 된다.

불방울을 이용하여 접촉각을 측정 시 표면 에너지가 클수록 더욱 낮은 접촉각을 가지게 되고 친수성 즉 젖음성 향상의 지표가 된다.³⁾ Fig. 2는 기판측 rf power 증가에 따른 플라즈마 전 처리된 PES, PC 기판의 접촉각 측정의 결과를 나타낸 그래프이며, Fig. 3은 PES와 PC 기판의 경우 플라즈마 전 처리를 수행하기 전과 rf power가 200 W에서의 접촉각 측정 이미지를 각각 나타내었다. 전처리하지 않은 PES, PC 기판의 접촉각은 각각 70.14°, 67.18°이었다. 50 W의 낮은 rf power를 인가하였을 때 접촉각이 PES, PC 각각 33.00°, 38.61°의 값을 나타내었고, 이는 낮은 rf power의 플라즈마 전 처리에 의해서도 젖음성 향상에 크게 영향을 주는 결과가 나타났다. RF power 증가에 따라 접촉각은 PES, PC 기판의 접촉각은 감소하여 rf power가 200 W에서는 각각 14.10°과 16.17°로 가장 낮은 접촉각의 결과가 나타났다. 플라즈마 전 처리에 의하여 접촉각이 감소되었고 또한, rf power 증가에 의해 접촉각이 감소되는 현상은 rf power가 증가함에 따라 소수성에 기여하는 carbon을 포함하는 결합의 양이 감소하고 친수성에 기여하는 oxygen을 포함하는 결합의 양이 증가하여 접촉각 감소의 결과가 나타났고 이러한 결과는 Table 1의 결과로 설명되어 질 수 있다.

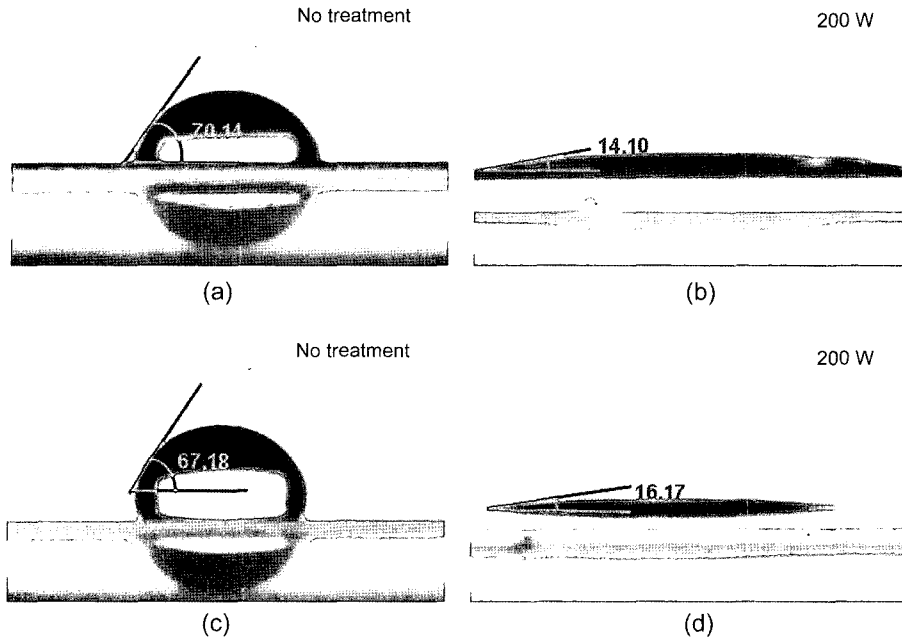


Fig. 3. Contact angle images of the PES and PC substrates; (a) PES substrates without plasma treatment, (b) PES substrates with plasma treatment at 200 W rf power, (c) PC substrates without plasma treatment, and (d) PC substrates with plasma treatment at 200 W rf power.

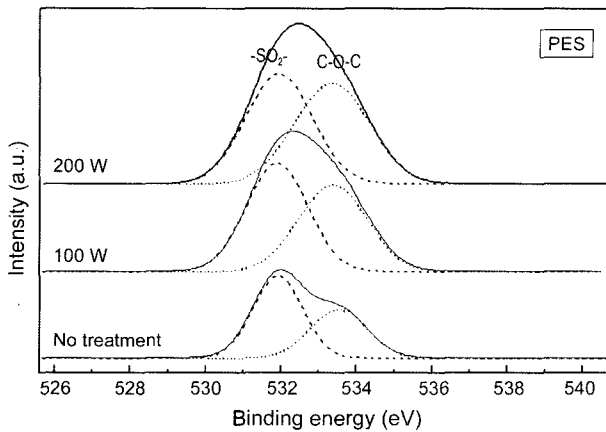


Fig. 4. O 1s XPS spectra for the PES substrates after plasma treatment at a variety of rf powers and without plasma treatment.

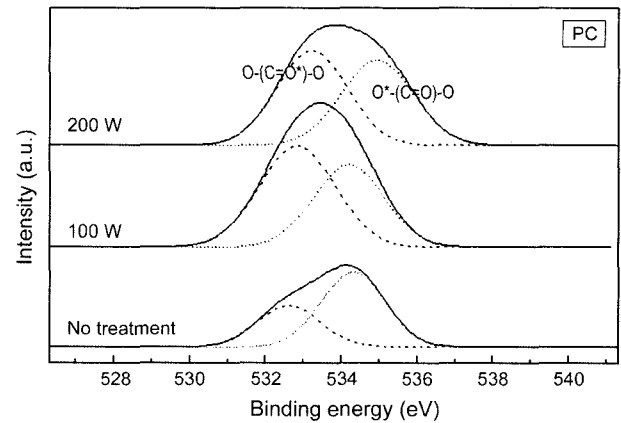


Fig. 5. O 1s XPS spectra for the PC substrates after plasma treatment at a variety of rf powers and without plasma treatment.

Figs. 4와 5는 플라즈마 전 처리한 PES와 PC 표면의 O 1s XPS 스펙트럼을 나타낸다. Fig. 4의 PES O 1s 스펙트럼에서 531.6 eV와 533.3 eV에서 각각의 피크가 나타났다. 531.6 eV는 $-SO_2-$ 결합이고 533.3 eV는 C-O-C 결합을 나타낸다. RF power가 증가할 수록 $-SO_2-$ 결합 비율이 감소 되었고, C-O-C의 결합 비율이 증가 하는 경향을 나타내었다. PES 표면의 $-SO_2-$ 결합이 끊어지면서, 여기서 끊어진 산소기가 C-O-C 결합을 형성하여 C-O-C 결합의 양이 증가하였다. Fig. 5의 PC O 1s 스펙트럼에서 532.9 eV

는 O-(C=O*)-O 결합을 나타내고, 534.3 eV는 O*-(C=O)-O를 나타낸다. RF power가 증가할 수록 O-(C=O*)-O의 결합 비율이 증가하고 O*-(C=O)-O의 결합 비율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과들은 PES의 경우 플라즈마 전 처리로 인하여 sulfur와 oxygen의 이중결합을 끊었고, PC에서는 carbon과 oxygen간의 단일결합을 끊는 결과를 나타내어 끊어진 반응기들이 새로운 산소의 결합을 만든 것으로 사료된다.

Fig. 6은 rf power 증가에 따른 PES와 PC 기판의 표면

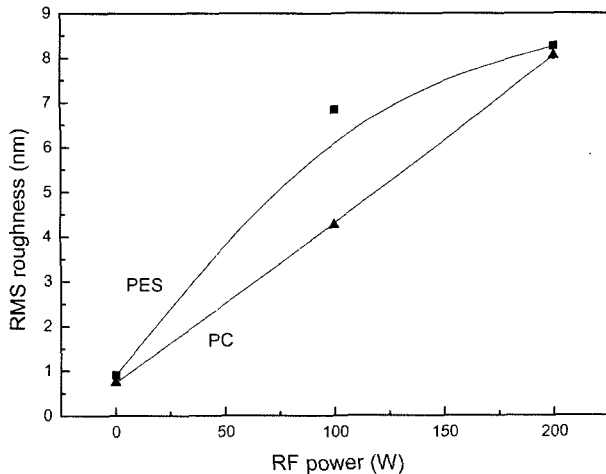


Fig. 6. The rms roughness values of the PES and PC substrates at a variety of rf powers.

거칠기를 나타낸 그래프이다. 플라즈마 전 처리하지 않은 PES, PC 기판은 RMS(Root Mean Square) roughness 값이 각각 0.906 nm 0.741 nm 값을 가졌다. RF power가 증가함에 따라 PES, PC 기판의 표면 거칠기는 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 전 처리를 200 W에서 수행하였을 때 PES와 PC 각각의 rms roughness값이 각각 8.264 nm, 8.041 nm로 크게 증가하는 결과가 나타났다. 이러한 결과는 플라즈마 상태의 활성화된 이온이 PES, PC 기판을 포격하여 rms roughness 값을 증가 시켰고, 이러한 표면 거칠기 증가는 Fig. 2의 접촉각 측정 데이터의 결과에 영향을 주어 젖음성 향상에 기여한 것으로도 생각된다. Gröning은 거친 표면에서는 표면적의 증가로 결합이 가능한 표면이 일반적으로 평평한 표면보다 훨씬 크다고 하였다. 하지만 표면의 거칠기가 증가하여 결합되는 표면적이 증가한다고 접착력이 좋아 지는 것이 아니고, 폴리머 기판마다 적절한 거칠기를 가져야 접착력이 좋아진다고 하였다.¹⁰⁾ 거칠기가 크게 증가하면 기판 표면에서 빛이 산란되기 때문에 광 효율이 떨어지는 단점도 있기 때문에 디스플레이 소자에 사용하기 힘든 문제점을 가지게 되므로 적절한 거칠기를 찾기 위한 실험이 필요하다. 또한, 플라즈마 전 처리한 PES, PC 기판 위에 Ta₂O₅ 유전체 박막을 접착력 특성이 우수하게 증착 시킬 수 있으나, 기판과 박막 사이의 접착력을 정량적으로 측정하기 위한 연구는 추후 보고 할 것이다.

4. 결 론

고주파 마그네트론 스퍼터를 이용하여 PES, PC 기판에 rf power(50~200 W) 변화에 따라 플라즈마 전 처리를 수행하여, 전처리된 기판의 젖음성 증가 및 화학결합 상태를 분석하였다. 플라즈마 전 처리를 통하여 표면의 접착

력의 증가의 요소는 크게 화학적, 물리적 요소로 나눌 수 있다. 화학적인 요소를 살펴보면 rf power가 증가할수록 두 기판 모두 carbon을 포함하는 결합을 가지는 비율이 감소하였고, oxygen을 포함하는 결합의 비율이 증가함을 관찰할 수 있었다. O 1s 그룹의 결합의 조성 비에서 PES의 경우 -SO₂- 결합이 감소하면서 C-O-C 결합이 증가하였다. PC의 경우 O*(C=O)-O의 결합이 주로 끊어지고 끊어진 산소기가 O-(C=O*)-O 결합 증가에 영향을 주었다. 물리적인 영향을 보게 되면 플라즈마 상태에서 활성화된 이온 포격에 의한 기판의 영향으로 표면 거칠기의 향상이 젖음성 향상에 영향을 준 것으로 사료된다. 플라즈마 전 처리를 수행하지 않은 PES, PC 기판의 경우 접촉각이 70.14°, 67.18°에서 200 W 플라즈마 전 처리 수행 시 14.10°, 16.17°로 크게 감소하여 젖음성이 크게 증가하여 Ta₂O₅ 유전체 박막을 접착력 특성이 우수하게 PES, PC 기판 위에 증착 시킬 수 있었다.

REFERENCES

1. J. T. Kim and D. C. Lee, "A Study of the Surface Modification of Polyimide Film by Ion Implantation," *J. KIEEME*, **11** [4] 293-97 (1998).
2. S. H. Han, Y. H. Lee, H. D. Kim, and G. H. Kim, "Polymer Surface Modification by Plasma Source Ion Implantation," *Surf. and Coating Tech.*, **93** 261-64 (1997).
3. K. Harth and H. Hibst, "Surface Modification of Polypropylene in Oxygen and Nitrogen Plasmas," *Surf. and Coating Tech.*, **59** 350-55 (1993).
4. M. Keil, C. S. Rastomjee, A. Rajagopal, and H. Sotobayashi, "Argon Plasma-Induced Modifications at the Surface of Polycarbonate Thin Films," *Appl. Surf. Sci.*, **125** 273-86 (1998).
5. W. Petasch, E. Rauchle, M. Walker, and P. Elsner, "Improvement of the Adhesion of Low-Energy Polymers by a Short-Time Plasma Treatment" *Surf. and Coating Tech.*, **74-75** 682-88 (1995).
6. N. Sprang, D. Theirich, and J. Engemann, "Plasma and Ion Beam Surface Treatment of Polyethylene," *Surf. and Coating Tech.*, **74-75** 689-95 (1995).
7. C. Chaneliere, J. L. Autran, R. A. B. Devine, and B. Balland, "Tantalum Pentoxide Thin Films for Advanced Dielectric Applications," *Mater. Sci. Eng.*, **R22** 269-322 (1998).
8. F. Rubio, J. Denis, J. M. Albella, and J. M. Martinez-Duart, "Sputtered Ta₂O₅ Antireflection Coatings for Silicon Solar Cells," *Thin Solid Films*, **90** 405-08 (1982).
9. S. G. Yoon, H. K. Kim, G. Y. Kim, M. J. Kim, and H. M. Lee, *et al.*, "Characteristics Analysis and Manufacture of Ta₂O₅ Thin Films Prepared by Dual Ion-Beam Sputtering Deposition with Change of Ar/O₂ Gas Flow Rate of Assist Ion Beam(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [12] 1165-69 (2003).
10. H. S. Nalwa, *Handbook of Thin Film Materials*; Vol 1, pp. 241-51, Academic Press, A Division of Harcourt, Inc., 2002.