

ECR-MOCVD에 의해 PET 필름에 증착된 구리박막의 접착력에 대한 산처리의 영향

전법주*, 명상덕¹, 변동진¹, 이중기
 한국과학기술연구원, ¹고려대학교
 (jeonbj@kist.re.kr*)

Influence of acid pretreatment on the adhesion of copper-coated PET film prepared by ECR-MOCVD

Bup Ju Jeon*, Sang Duk Myung¹, Dongjin Byun¹, Joong Kee Lee
 Eco-nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
¹Dept. of Materials Science & Engineering, Korea University
 (jeonbj@kist.re.kr*)

서론

최근 고분자 기판을 이용한 전도성 금속막의 코팅은 저렴한 가격, 경량화, 유연성의 장점과 소자 패키징(chip size packaging), 전자파 차폐(EMI, electro magnetic interference) 뿐만 아니라 유기 EL(organic electroluminescence), 소자간 연결선(molded interconnect device), 연성회로기판(flexible PCB) 등과 같은 폭넓은 응용분야로 인하여 많이 각광을 받고 있는 분야이다. 그러나 고분자 기질에 전도성금속막의 코팅하는데 있어서 150°C 이상의 온도에서 열 변형이 일어나는 고분자 필름의 특성 때문에 저온공정이 요구되고 또한 금속층과 고분자 기질간에 접착력은 제품의 내구성과 신뢰도에 직결되므로 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. 현재 고분자 필름에 구리를 코팅하여 연성회로기판으로 상용화되고 있는 공정은 접착제를 이용하여 구리호일을 접착시키는 laminating 방식, 금속타켓을 스퍼터하는 magnetron sputtering 과 금속을 증기화시켜 기질로 물리증착하는 e-beam 방식이 적용되고 있으나, 점차 협피치화 됨에 따라 laminating 방식은 구리호일의 두께를 줄이는데 한계가 있고, 물리증착방식은 막 두께가 증가함에 따라 crack의 발생뿐만 아니라 기질과의 접착력 향상이 개선되어야 한다. 이와 같이 고분자 기질과 금속막의 접착력을 향상시키기 위한 시도로 sputter와 같은 단일공정에 e-beam과 같은 보조공정을 포함한 진보된 복합공정들의 적용과 플라즈마처리, sand blast, ion implanting, 산처리와 같은 다양한 고분자기질의 전처리 방법들이 적용되고 있다. [2,3]

본 연구에서는 ECR(electron cyclotron resonance)에 의해 형성된 전자와 이온들을 저주파수를 갖는 펄스형 고전압 (-)DC bias가 결합된 기관주변의 전극으로 높은 전위차를 발생시켜 가속 및 포화상태에 도달하게 하여 상온조건에서 PET(Polyethylene terephthalate) 필름에 접착력이 우수한 구리막을 증착하였다. 또한 PET 필름을 크롬산으로 전처리한 후 산처리에 다른 표면조도와 표면에너지변화가 접착력에 미치는 영향을 조사하였다.

실험

1. 실험방법

PET 필름에 구리박막을 증착하기 위해 사용된 ECR반응기는 마이크로파발생기(Astex S-1000)와, 875Gauss의 ECR조건을 형성하기 위한 두개의 전자석으로 구성되어 있다. 반응기 내 초기압력을 10⁻⁵Torr로 유지한 상태에서 반응가스와 운반기체로 H₂와 Ar 가스를 공급하고, 유기금속전구체로 Cu(hfac)₂(1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione) Cu(II)가 사용되었다. ECR 플라즈마에 의해 발생된 양이온들을 효율적으로 전극주변의 고분자 기관위로 가속 및 포

화상태로 유지시키기 위해 on/off pulse 폭이 16.7ms, pulse 반복속도가 60 pulse인 pulse형 DC bias 장비를 제작, 설치하였다.

구리막의 증착은 Table 1에 나타낸 실험조건으로 두께 0.1mm인 PET필름을 사용하여 직경 11cm, 폭 17cm인 drum에 감은 후 5 rpm의 속도로 회전시키며 1시간동안 150nm의 두께로 증착하였다. PET기질의 전처리에 따른 표면조도와 표면에너지 변화가 접착력에 미치는 효과를 비교하기 위해 크롬산처리를 수행하였다. 크롬산 용액은 0.7 mol 황산용액 1ℓ에 CrO₃ 360g을 혼합하여 만들었으며, 중화액으로는 증류수 500ml에 35% 염산 25ml를 혼합하여 사용하였다. 산처리는 PET 기판을 65~75℃의 크롬산 용액에서 균일하게 교반하면서 15분 간격으로 60분 동안 각각 진행한 후 증류수와 중화액으로 2단 수세처리하여 증착용 시료로 사용하였다.

Table 1. Experiment conditions

Microwave power	700 Watt
Upper/Lower magnetic current	170/120Ampere
Pulse (-) DC bias	(-)1.7 kV
Working pressure	15 mTorr
Plasma gas(H ₂)/Carrier gas(Ar) flow rate	25/75 sccm
Bubbler pressure	200 Torr
Bubbler temperature	100 ℃
Deposition temperature	room temperature

2. 분석방법

PET 고분자 기판에 증착된 구리 박막의 표면 morphology와 두께를 확인하기 위해 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S-4200)으로 분석하였으며 전처리 전·후와 증착 후의 표면의 거칠기(Surface roughness)를 확인하기 위해 AFM(Atomic Force Microscopy, Park Scientific Instrument)분석을 수행하였다. 크롬산처리 시간에 따른 표면에너지 변화는 deionized water와 ethylene glycol을 사용하여 droplet이 PET 기판위에서 이루는 contact angle(Titan Tool Supply)의 측정값으로부터 계산되었다. 제조된 시료의 접착력에 대한 정량분석을 위해 증착된 시편을 ASTM-D-5179 규격에 따라 pull-off test를 실시하였다. pull-off test를 위해 지름 6mm인 Aluminum재질의 stud를 제작하여 금속접착용 에폭시 수지(Alteco F-05)로 접착한 다음 대기 중에서 1시간 동안 경화시킨 후 만능재료시험기인 Instron(Model 4201)을 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Figure 1은 PET기판의 전처리 전과 60분 후 PET표면의 morphology와 이 시편에 EAR-MOCVD에 의해 증착된 구리막의 표면 morphology를 SEM분석하여 10만 배율로 타나내었다. 그림에 나타난 바와 같이 pristine PET는 표면이 균일한 반면 산처리된 시료의 경우 표면이 많이 에칭되어 있음을 확인할 수 있다. 전처리 전·후 PET기판에 각각 증착된 구리막의 표면 morphology에서 먼저 전처리되지 않은 PET기판에 증착된 구리막은 grain이 미세하고 균일한 morphology형성하고 있으나 전처리에 의해 거칠어진 표면에 증착된 구리막은 grain들의 경계가 뚜렷하고 커졌음을 확인할 수 있다. 이로부터 증착 후 막의 표면 morphology는 증착전 PET기판의 표면 morphology에 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

Figure 2는 전처리 전·후 PET기판에 각각 150nm의 두께로 동일하게 증착하고 나서 구리막의

접착력을 확인하기 위해 만능재료시험기인 50kg load cell을 사용하여 5mm/min의 pull-off 속도로 측정한 stress-straincurves를 타내었다. 산처리 후에 증착된 막의 stress-straincurve에서 최대점인 break point의 값은 32N으로 전처리하지 않은 시료의 값보다 높게 나타났다. 이는 전처리에 따른 표면에너지의 변화와 표면 조도의 증가 때문이다. 즉 전처리에 의해 거칠어진 PET 표면은 기관주변에 설치된 전극으로 이온들이 가속, 농축되면서 기관과 높은 potential 차이에 의해 구리이온이 anchor된다. 또한 공급된 MO source의 유기탄소들이 이온화되면서 이온 또는 라디칼 상태의 유기탄소들이 성장한 copper grain들의 주변에서 플라즈마 고분자중합으로 단단하게 밀착시켜 접착력이 향상된 것으로 사료된다.

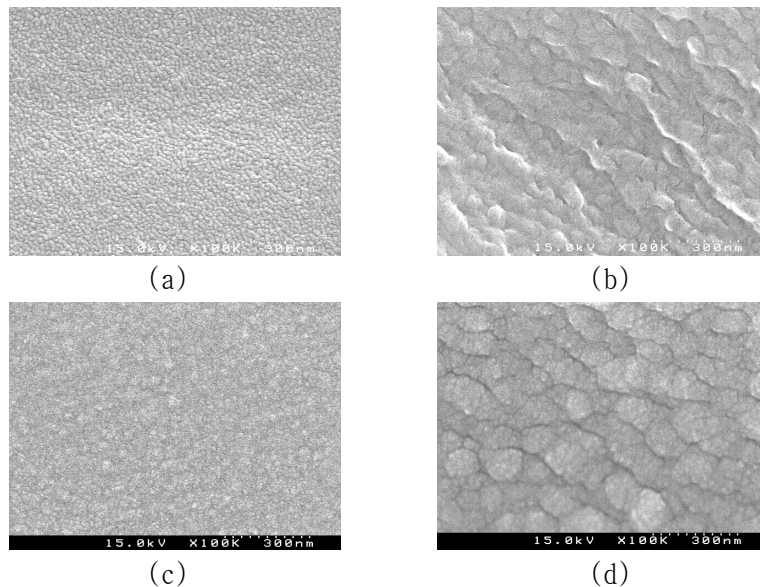


Figure 1. SEM micrographs of surface before and after the deposition. (a) pristine PET (b) chromo-sulfuric acid, 60 min, (c) copper film deposited on pristine PET (d) copper film deposited on acid treated PET, 60 min.

Figure 3은 전처리하지 않은 PET시료와 크롬산 처리시간 간격을 15분으로 하여 60분 처리한 시료에 증착된 막의 접착력과 표면에너지, 표면조도와 관계의 관계를 나타내었다. 증착된 구리막과 PET의 접착력은 Figure 2와 같이 측정하여 얻어진 stress-straincurve의 최대 값을 접착한 stud의 단면적으로 나누어 계산하였으며, 측정data는 PET와 copper증착 층의 파단면이 1/2이상 떨어진 시료의 data를 한 시료당 20~30회 측정해서 산술평균하여 사용하였다. 또한 표면에너지는 pristine PET와 산처리 시간에 따른 deionized water와 ethylene glycol의 contact angle측정으로부터 Owens-Wendt식으로 계산하였다[4]. 전처리시간에 따른 표면조도의 관계에서 전처리 전 PET의 표면조도 r.m.s(root mean square) 값은 15.3~17.6Å이었으나 산처리 시간이 증가함에 따라 최대 291Å까지 증가하였다. 산처리 시간 45분 이상 처리된 PET기관은 에칭정도가 심하였으며, 구리가 증착된 표면조도 역시 아주 거칠게 나타났다. 산처리 시간에 따른 표면에너지는 처리시간이 증가함에 따라 22.2mN/m에서 최대 61.2mN/m으로 증가하였으며 처리시간 45분 이후에서는 큰 변화 없이 거의 일정한 값을 타내었다. 증착된 막의 접착력은 산처리하지 않은 PET기관에 증착된 막의 경우 2 N/mm²의 값으로 가장 낮게 나타났으나 전처리 시간이 증가함에 따라 3~4N/mm²의 값까지 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 전처리 시간의 증가에 따른 접착력의 증가는 표면에너지의 증가도 영향을 미칠 수 있으나 산처리된 모든 시료가 구리막의 증착과정에서 전처리된 PET시료가 플라즈마에 노출되기 때문에 모든 시료의 표면에너지는 플라즈마 표면처리에 의한 효과로 동일하게

나타나므로 표면조도의 증가가 주된 요인으로 사료된다. 이는 구리막의 증착과정 초기 플라즈마에 노출된 시료의 표면에너지가 37.4mN/m로 플라즈마 전처리 효과를 나타내었기 때문이다.

이상과 같이 산처리에 따른 표면 morphology의 변화는 구리막의 증착 후 표면 morphology에 영향을 주었다. 접착력과 표면에너지, 표면 조도의 관계는 산처리시간이 경과함에 따라 모두 증가하는 경향을 나타내었으며, 접착력은 표면조도와 표면에너지가 큰 산처리 시간 45~60분에서 가장 우수한 것으로 나타났다.

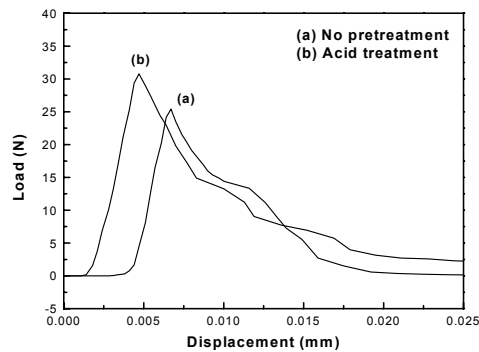


Figure 2. Typical stress-strain curves for copper-coated PET films before and after acid treatment.

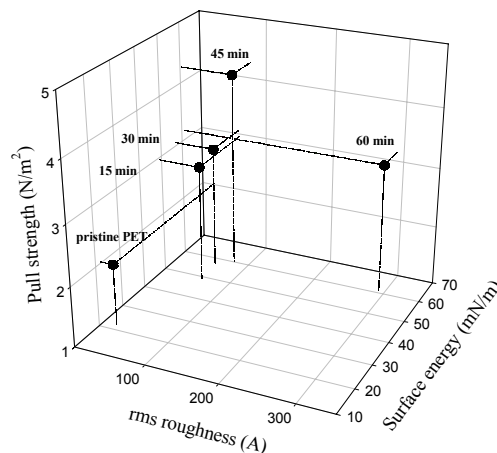


Figure 3. Pull strength of copper-coated PET films with a variation of rms roughness and surface energy.

참고문헌

1. Mann, D, Fessmann, J., Kampschulte, G., and Hopkins, M., " Adherent metallization of plastic composites", *Surf. Coat. Technol.*, 49, 168-173(1991).
2. Kupfer, H. and Wolf, G. K., "Plasma and ion beam assisted metallization of polymers and their application", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 166-167, 722-731(2000).
3. Yasuyuki, T., Kensuke, A. and Akinori, I., "Surface modification of polymeric materials by atmospheric plasma treatment", *Progress in Organic Coatings*, 34, 100-1007(19998).
4. Owens D. K. and Wendt R. C., "Estimation of Applied Polymer Science", *J. Appl. Polym. Sci.*, 13(8), 1741-1747(1996).