

# 상온 ECR-MOCVD에 의해 제조되는 Cu/C박막특성

Characteristics of copper/C films on PET substrate prepared  
by ECR-MOCVD at room temperature

이 중 기\*      전 범 주\*\*      현 진\*\*\*      변 동 진\*\*\*\*  
Joong Kee Lee      Bup-Ju Jeon      Jin Hyun      Dongjin Byun

## ABSTRACT

Cu/C films were prepared at room temperature under  $Cu(hfac)_2$ -Ar- $H_2$  atmosphere in order to obtain metallized polymer by using ECR-MOCVD(Electron Cyclotron Resonance Metal Organic Chemical Vapor Deposition) coupled with a DC bias system. The room temperature MOCVD on polymer substrate could be possible by collaboration of ECR and a DC bias. Structural analysis of the films by ECR was found that fine copper grains embedded in an amorphous polymer matrix with indistinctive interfacial layer. The increase in  $H_2$  contents brought on copper-rich film formation with low electric resistance. On the other hand carbon-rich films with low sheet electric resistance were prepared in argon atmosphere. The electric sheet resistance of Cu/C films with good interfacial property were controlled at  $10^8 \sim 10^0$  Ohm/sq. ranges by the  $H_2/Ar$  mole ratio and the shielding effectiveness of the film showed maximum up to 45dB in the our experimental range.

주요기술용어 : ECR(전자회전공명), MOCVD(유기금속화학증착), DC bias(직류전압),  
Electric Sheet Resistance(표면저항), Shielding effectiveness(전자기파차폐성능)

## 1. 서 론

최근 컴퓨터를 비롯한 많은 전자제품들이 우리 일상생활과 밀접하게 연계되어 EMC(Electromagnetic Compatibility)에 관한 문제가 크게 대두되고 있다.

또한 전자제품들이 소형화됨에 따라 미세한 전류로 구동되는 반도체 소자가 사용되면서 정전기에 의한 소자의 파괴와 휴대폰 등에서 발생하는 전자파의 교란으로 기기의 오 작동과 같은 전자파에 의한 피해가 속출하여 이를 차단하기 위해 Shielding 기술이 적용되고 있다. 일반적으로 전자파차폐(EMI : Electromagnetic Interference)와 정전기방지(ESD : Electro Static Discharge)를 위해서는 전도성이 높은 금속들이 많이 사용되고 있으나 무겁고 가공하기 어렵기 때문에

\* 한국과학기술연구원 책임연구원  
\*\* 한국과학기술연구원 위촉 선임연구원  
\*\*\* 고려대학교 석사과정  
\*\*\*\* 고려대학교 부교수

섬유나 고분자 기질을 이용하여 전도성을 부여하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다<sup>1~5)</sup>. 특히 섬유나 고분자가 전자기와 차폐에 사용되기 위해서는 높은 유전율과 동시에 전도성을 지니고 있어야 하며, 기질과 전도체 사이에 부착력이 좋고, 기질의 물성이 그대로 유지되어야 한다.

이러한 관점에서 지금까지 연구되고 있는 전도성 고분자막의 제조방법에는 고분자 물질에 전도성 필라 또는 금속입자를 혼합<sup>1)</sup>하거나, 이온빔(ion beam)<sup>2)</sup>과 금속 타겟(target)에서 금속입자를 스퍼터(sputter)하여 물리 증착하는 방법과 화학증착법<sup>6)</sup>이 사용되고 있다. 이중 전도성물질을 혼합하여 막을 성형하는 방법은 전도성향상을 위해 많은 양의 금속분말을 함유해야 하므로 고분자 자체의 고유 물성을 유지하기 어렵고 차폐효율(SE : Shielding Effectiveness)도 떨어지는 것으로 보고되고 있다<sup>7)</sup>. 이를 개선하기 위한 방법으로 고분자 물성을 그대로 유지하면서 차폐효율을 증가시키기 위해 스퍼터 물리증착방법이 연구되고 있다. 이 방법은 전도성을 크게 향상시킬 수 있지만 고분자 기질의 표면과 증착된 금속막의 계면사이에 물리적으로 결합되어 있어 접착력이 약할 뿐만 아니라 표면에 금속이 공기 중에 노출되어 산화력이 크고, 금속막의 두께가 증가할 경우 표면에 crack이 형성되는 단점을 지니고 있다. 이러한 문제점들을 동시에 해결하기 위해서는 적절한 방법으로 고분자 기질에 유기물이 포함된 금속막을 증착시켜 금속층과 고분자 계면에 접착력을 증가시키고 표면의 전도성을 부여하는 증착기술이 필요하다.

그러나 금속물질을 고분자 기질에 증착시키기 위해서는 기질표면에 많은 활성화 에너지를 필요로 할뿐만 아니라 유기-금속 전구체(organo-metallic precursor)를 분해하는데 높은 에너지를 필요로 하므

로 열에너지를 사용할 경우 기질이 손상되어 고분자 물성을 유지하기 어렵기 때문에 막의 형성이 불가능한 것으로 알려져 왔다.

따라서, 본 연구에서는 펄스형 (-)DC bias가 결합된 ECR 플라즈마 장치를 사용하여 상온에서 고분자 기질의 물성을 원형상태로 유지하면서도 높은 전도성 및 고분자기질사이에 접착력이 좋은 유기-금속 복합막을 제조하였다. 특히, 공정변수인 마이크로파출력 및 반응가스인 수소(H<sub>2</sub>)와 불활성가스인 아르곤(Ar)과의 비에 따라 PET(Polyethylene Terephthalates) 필름에 증착된 Cu/C막의 morphology와 조성, 제조막과 PET 기질사이에 접착력 등 물리·화학적 특성을 조사하고, 표면저항과 전자파 차폐효율을 측정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험장치

고분자 수지에 전도성 유기-금속 복합막을 상온화학 증착하기 위하여 2.45GHz의 주파수를 갖는 마이크로파가 직각 도파관을 따라 주입되고 상단과 하단 전자석에 의해 875Gauss의 싸이클로트론(cyclotron) 회전 운동하는 전자의 회전 진동수와 일치되어 ECR 조건이 형성되는 ECR plasma 장치를 사용하였다. 최대 마이크로파 출력이 1kW, 플라즈마 영역의 상단과 하단 전자석의 최대전류가 180A, 125A이고, 초기압력을  $1 \times 10^{-6}$  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 magnetic 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 플라즈마 조건에서 반사 마이크로파의 세기가 마이크로파 출력의 5% 이내로 되도록 조절하였다.

막의 전도성과 접착력향상 뿐만 아니라 플라즈마 중합에 필요한 이온들을 효율적으로 고분자 기판으로 가속시키기 위해 고전압변압기에 승압회로로 구성되어 0~(-)2.0kV 까지 변화시킬 수 있는 DC bias를 인가하였다. 여기서 발생하는 전압의 파형은 펄스 bias에서 생성되는 60Hz의 음전압 곡선커브에 의해 형성된 수 퍼센트 리플 율(ripple ratio)을 함유한 직류 음전압이다.

## 2.2 증착조건

고분자 기판에 유기-금속 복합막을 증착하기 위해 구리 전구체로  $Cu(hfac)_2$  [copper bis-(1.1.1.5.5.5. hexafluoro-2,4-pentanedione)]을 사용하였으며, 반응기내로 금속유기물을 bubbling하기 위하여 운반기체로 알곤을 사용하였다. 동시에 원활한 유기물의 플라즈마 중합과 막의 조성제어를 위해 수소의 유량을 변화시켜 증착하였다. 고분자 기질로는 두께가 0.1mm인 상용 PET 필름을 사용하여 전자파 차폐측정(ASTM D-4935)을 위해 시료의 크기를  $15 \times 15 cm^2$ 로 하였으며, 증착 조건은 다음과 같다. 반응기내 증착압력 25mTorr,  $H_2/Ar$ 비 0~3, 총 유량 100 sccm, 마이크로파출력 200~700W, bubbler 압력 200Torr, 상단과 하단 전자석의 전류를 각각 170A, 120A로 하여 30분 동안 증착하였다.

## 2.3 분석방법

고분자 기질에 증착된 전도성막의 표면 morphology와 두께측정을 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi 460)분석을 수행하였다. 막의 조성은 AES/SAM (Auger Electron Spectroscopy/Scanning Auger Microscopy, Perkin Elmer,  $\Psi$ -670)을 사용하여 3kV의 Ar ion beam에 의해  $100 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 속도로 스퍼터 하면서 구리와 탄소의 depth profile로 확인하였다. 또한 증착된 막의 화학적 조성과 결합상태는 단색화된  $Al K_{\alpha}$  X-ray source(1486.6 eV)로 구성된 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) (SSI사 2803-s)를 이용하여 시료분석 chamber의 압력을  $10^{-9}$  torr로 유지하면서 분석하였다. 각 성분의 표면조성비는 중성탄소(C1s)피크 284.6 eV의 결합에너지를 기준으로 스펙트럼(spectrum)에서 얻어진 피크(peak)를 Gaussian 피크로 분리한 후 sensitivity factor를 고려하여 면적비로 계산하였다.

전도성막의 표면저항을 측정하기 위하여 four point probe method를 사용하였으며 한 시편당 10회씩 측정하여 평균값을 나타내었다. 증착된 Cu/C막과 고분자 기판과의 접착력을 정량적으로 측정하기 위해 pulling test를 실시하였다. 지름이 6mm인 지그를 제작하여 Instron에 연결하고 pulling speed를 5mm/min속도로 PET기판과 Cu/C막이 탈착될 때의 최대 값을 접착강도( $N/mm^2$ )로 표시하였다. 증착된 시편의 전자파 차폐측정은 ASTM D-4935의 규격에 따라 원역장에서 실시하였다.

## 3. 전자파 차폐 이론

전자파란 전하가 진동하면서 발생한 전류주위에 자

장(magnetic field)과 전장(electric field)이 일정한 주파수를 가지고 방사되는데 이를 전자파라 한다<sup>[8]</sup>. 전자파는 크게 원역장과 근역장으로 구분되며 전자파 발생원에서 부터 차폐물질 사이의 거리가  $\lambda/2\pi$ 보다 작은 경우에 근역장,  $\lambda/2\pi$ 보다 큰 경우에 원역장으로 구분된다. 전자파 차폐효율(SE : shielding effectiveness)은 차폐물질을 통과하기 전의 전력과 통과한 후의 전력비로 정의되며 다음 식(1)과 같이 표현된다<sup>[9]</sup>.

$$SE = 10 \log\left(\frac{P_i}{P_o}\right) \quad (dB) \quad (1)$$

여기서

$P_i$  : received power with the material present

$P_o$  : received power without the material present

전자파의 차폐 메카니즘은 차폐물질에 입사할 때 임피던스가 다른 매질을 통과하면서 반사되는 반사손실(Reflection loss)과 파가 물질내부를 진행하면서 흡수되어 소멸되는 흡수 손실(Absorption loss), 그리고 물질의 양쪽 계면에서 발생하는 다중반사 손실(Multiple reflection loss)의 총합으로 나타내어지며 차폐효율은 식 (2)와 같다.

$$SE(dB) = A_{dB} + R_{dB} + M_{dB} \quad (2)$$

$A_{dB}$  : Absorption loss

$R_{dB}$  : Reflection loss

$M_{dB}$  : Multiple reflection loss

식 (2)의 차폐효율에 직접적으로 영향을 미치는 요소는 물질의 전기전도도( $\sigma$ ), 투자율( $\mu$ ) 그리고 진행하는 파의 주파수( $f$ ) 이다.

전자기파가 차폐물질에 입사할 때 발생하는 반사손실은 물질이 가지는 특성 임피던스에 의해 식 (3)과 같으며 차폐물질의 전기전도도가 좋을수록 낮은 임피던스를 가지며, 차폐효율이 좋아진다.

$$SE_R = 168 + 10 \log\left(\frac{\sigma_r}{\mu f}\right) \quad (3)$$

전자파가 차폐물질을 통과하면 지수적으로 감소하는 흡수손실(absorption loss)이 발생하는데 이는 식 (4)와 같이 표현된다.

$$SE_A = 3.34t\sqrt{f\mu\sigma_r} \quad (4)$$

여기서  $t$ 는 차폐물질의 두께를 나타내는 것으로서 흡수 손실은 재료의 두께에 비례하여 증가하며 차폐물질의 두께가 충분히 두꺼울 경우에는 다중반사 손실(multiple reflection loss)을 무시할 수 있다. 그러나 얇은 박막의 경우에는 재료의 양쪽 끝에서 일어나는 다중반사 손실을 감안해 주어야한다.

일반적으로 전자파 차폐효율은 흡수손실과 반사손실에 의해 지배받는다.

이상과 같이 전자파가 차폐물질을 통과하면서 일어나는 차폐원리를 보면 전기전도도가 좋고 두께가 두꺼울수록 좋은 효과를 갖는데 이러한 주요 요인 외에도 차폐물질의 형상과 전자기파의 입사각 등 다양한 요인들이 있다<sup>[8,10]</sup>.

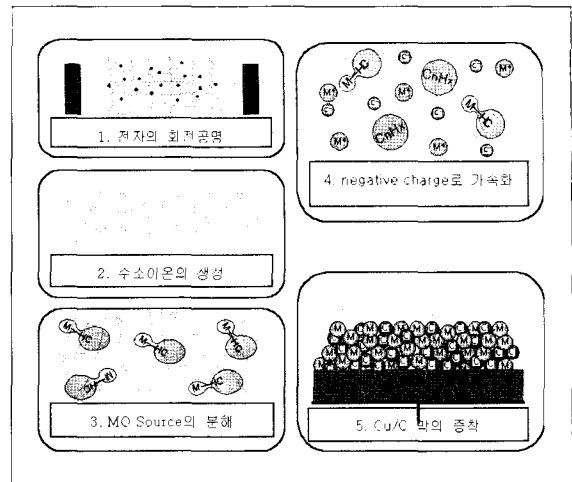
## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 Cu/C막의 증착 메카니즘

ECR 플라즈마 반응기에서 고분자 필름에 유기-금

속복합막이 증착되는 단계를 그림 1에 나타내었다. ECR영역에 위치한 상단과 하단전자석에 의해 회전공명으로 생성된 높은 에너지를 지닌 전자와 수소이온들은 magnetic moment와 magnetic field gradient의 상호작용으로 전·자기장분포를 따라 가속된다. 플라즈마 기체들은 가속된 전자와 비탄성 충돌에 의해 이온이나 활성종(radical)을 생성하고 이 활성종들이 기판표면 위로 흡착된 후 기판 표면에서 확산하고 반응하여 박막을 성장시키며, 나머지 부산물들은 탈착하여 배출된다. 실제 기판에 도달하는 이온은 15~35eV의 에너지를 가진다. 이러한 에너지를 갖는 이온은 박막의 증착시 이온 충돌효과가 발생하여 박막 표면에서의 반응물의 확산을 도우며 핵생성 자리를 마련하여 고착성을 좋게 한다. 여기에 기판 주위에 설치한 (-)DC bias는 고효율의 ECR 플라즈마에 의해 생성된 이온들을 기판 주위로 가속, 유도시켜  $Cu(hfac)_2$  전구체들을 기상분해 시키고, Cu 양이온들을 과포화 시킴과 동시에 기판 표면상으로 가속시켜 핵생성을 도모할 수 있다.

즉 유기-금속 전구체는 기상충돌로 C-F에서 새로운 C-C 결합을 유도하고, 분해된 F이온은 높은 반응성 때문에 기상에 존재하는 수소이온과 결합하여 F-F결합(37cal/mol)보다 결합에너지가 큰 H-F(135cal/mol)로 전환되어 안정한 분자상태로 배출된다. 마이크로파 출력과 전자석의 전류가 커질수록 높은 에너지와 전자밀도 증가로  $Cu(hfac)_2$ 은 분해되어  $-C-C^*$ ,  $-C^*-CF_2$ -형태의 fragment로 전환되고 이온화된 수소와 유기탄소의 반응으로 O-H, C-H,  $CH_2^+$ ,  $CH_3^+$ , C=O등 이온과 라디칼들이 기판에 가해진 DC에 의해 기판근처로 가속되면서 Cu원자가 함유된 치밀한 전도성 플라즈마 고분자 중합된다. 이 막은 상온에서 성장하므로 기질의 변형이 전혀 없으며, 기



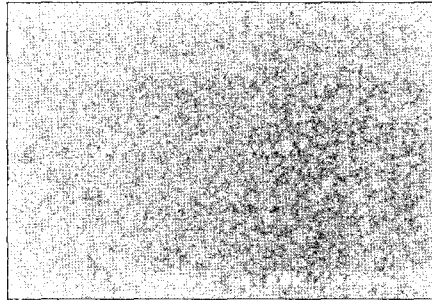
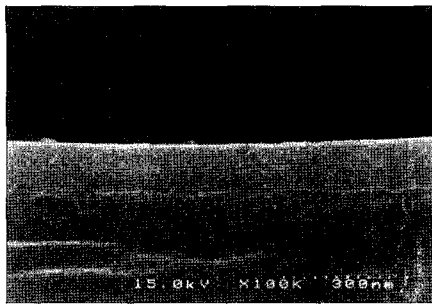
[그림 1] ECR 플라즈마와 DC bias의 상호작용에 의한 Cu/C 막의 생성 메커니즘

질과 증착된 유기금속 복합막사이에 유기물에 의한 중합으로 접착력이 좋고 Cu가 성장한 grain들 사이에도 중합된 고분자들에 의해 고착력이 뛰어난 막이 얻어질 수 있다.

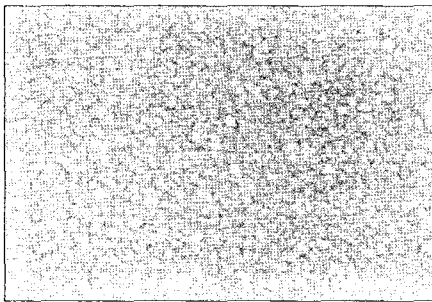
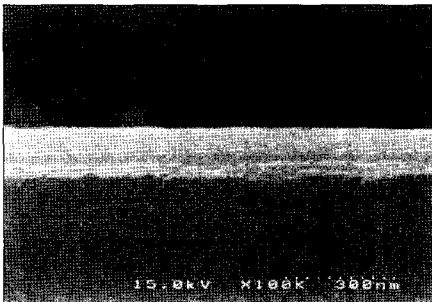
#### 4.2 Cu/C막의 표면 morphology와 조성

그림 2는 H<sub>2</sub>/Ar비와 마이크로파 출력변화에 따라 제조된 막의 표면과 단면의 SEM사진을 나타내었다.

그림 2(a)는 마이크로파 출력 700W, 증착압력 25mtorr, 상·하단 전자석의 전류 170, 120A인 조건에서 수소를 공급하지 않고,  $Cu(hfac)_2$ 와 알곤가스만을 공급하여 제조된 금속막의 표면과 단면이다. 막의 단면은 고분자 기질과 중합된 막의 계면구분 없이 기질과 접착상태가 아주 좋게 나타났다. 이 조건에서 얻어진 막의 표면은 10만 배율로 확대하여 나타내었으며  $1\mu m \times 1\mu m$ 의 크기에서 중합된 막의 표면 morphology는 아주 균일함을 확인 할 수 있다. 그러나 수소가 공급되지 않아 유기금속 전구체의 이온화율이 낮아 성장된 막의 표면에서 Cu grain들을 거의



(a)



(b)

[그림 2] 플라즈마 내에 수소를 첨가하지 않았을 때 (a)와 수소를 첨가했을 때 (b)제조된 시편의 단면과 표면 SEM 사진

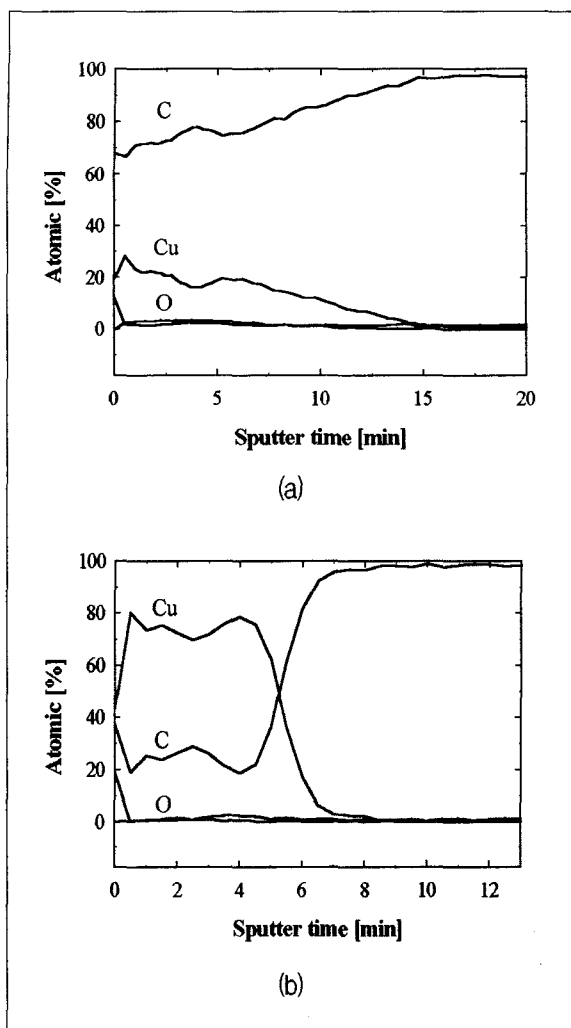
확인 할 수 없을 뿐만 아니라 막내 Cu의 함량도 낮아 표면저항이 수백  $\Omega/\text{sq}$ .로 나타났다.

그림 2(b)는  $\text{H}_2/\text{Ar}$  비가 0.5, 마이크로파출력이 200W인 조건에서 얻어진 막의 morphology로 수소를 공급하지 않은 그림 2(a)와 비교했을 때 표면이 거칠어 보이며 미세한 Cu grain들을 확인할 수 있다. 이는 수소의 공급으로  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 은  $\text{Cu}$ 이온과 분자량이 작은 CH fragment로 분해된 후 크기가 작고 균일한 Cu결정의 성장과 동시에 Cu grain과 grain들 사이에서 고분자로 중합되어 void나 crack이 전혀 보이지 않는 치밀한 막이 형성되었음을 확인할 수 있고 이 막의 표면저항은 (a)조건에서 얻어진 막의 보다 아주 낮은 수 $\Omega/\text{sq}$ .로 나타났다.

상온에서 유기-금속 전구체의 기상분해로부터 중합된 막의 조성을 확인하기 위해 Auger분석으로부터 얻어진 결과를 그림 3에 나타내었다.

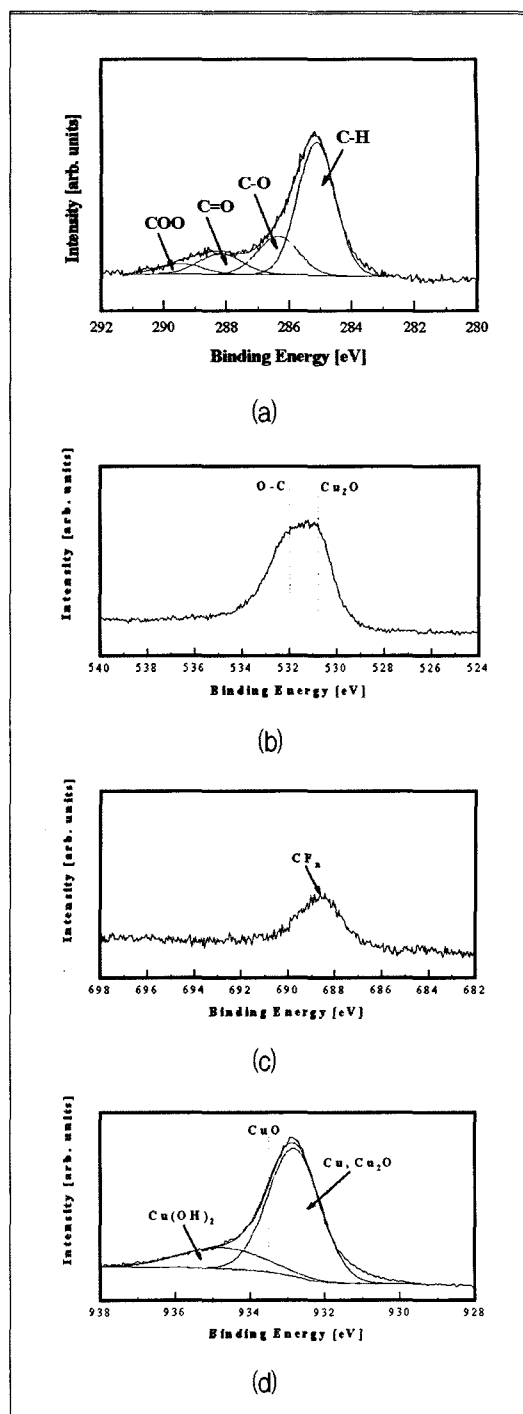
그림 3(a)는 그림 2(a)와 동일한 조건에서 제조된 막의 분석 결과이다. 막의 표면에서는 중합과정에 플라즈마에 의해 생성된 활성점에 대기 중 산소가 결합하고, 표면에 노출된 Cu가 산화되어 산소가 13%로 높게 나타났다. 이 조건에서 중합된 막은 수소가 공급되지 않아 분자량이 큰 HC(hydrocarbon) fragment가 막내에 중합되어 Cu/C의 비가 0.28로 탄소가 많이 함유된 막이 얻어졌다. 또 C-F 라디칼들은  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 에서 분해된 수소이온과 치환반응으로 안정한 HF분자로 배출되므로 증착된 Cu/C 막내에서 F가 거의 검출되지 않았다.

그림 3(b)는 마이크로파 출력 700W, 상·하단 전자석의 전류 170, 120A이고  $\text{H}_2/\text{Ar}$  비가 0.5인 조건에서 중합된 막의 분석 결과이다. 이 조건에서는 수소이온농도의 증가로 이온과 전자들이 전극주위로 가속되면서  $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 과 기상충돌분해반응으로 분자량이 작



[그림 3] 수소를 첨가하지 않았을 때 (a)와 첨가했을 때 (b)증착된 막의 Auger depth profiles

은 HC fragment들을 생성한다. 이때 일부 HC fragment들은 기상반응에 의해 안정한 분자인 유기탄화수소로 전환되어 배출된다. 따라서 반응기내에 존재하는 분자량이 작은 HC 라디칼들은 농도가 낮기 때문에 기질표면에 Cu의 핵 성장 위치를 많이 제공하여 Cu가 C보다 상대적으로 높게 나타났다. 뿐만 아니라 분자량이 작은 HC fragment들이 기질표면에 중합되어 계면 접착력은 향상되고 Cu grain들이 성장된 결



[그림 4] ECR-MOCVD에 의해 제조된 Cu/C 막의 XPS 분석결과 (a) C1s, (b) O1s, (c) F1s, (d) Cu<sub>2</sub>p

정립 column사이에서 HC fragment들의 중합이 이루어져 수평간 밀착성도 우수할 것으로 사료된다.

그림 4는 PET기질에 증착된 금속복합막의 XPS 분석 결과를 나타내었다. ECR플라즈마와 DC bias에 의해 증착된 막의 표면조성은 C1s, O1s, Cu2p, F1s 피크(peak)의 면적비로 계산되었으며 F/C의 비가 8.88/40.48, O/C 26.31/40.48, Cu/C 24.33/40.48로 Cu, O, 미량의 F 순으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 그림 4(a)는 Cu/C막의 C<sub>1s</sub> core-level 스펙트럼으로 283~291eV의 넓은 분포의 결합에너지를 갖으면서 285 eV에서 C-H와 C-C결합, 286.4~287.0eV에서 hydroxyl/ether(C-O)결합, 288~288.4eV에서 carbonyl(C=O)결합, 289.1~289.6eV에서 carboxyl(O-C=O)피크로 면적비에 의해 계산된 조성비는 C-H:C-O:C=O:O-C=O가 63.45:19.69:11.18:5.67로 나타났다. 이는 그림 3에서도 언급한 바와 같이 증착된 후 활성화된 표면에 대기 중 산소가 결합하여 생성된 것으로 사료된다. 그림 (b)와 (c)는 530.5eV에서 산화된 Cu의 피크와 688eV에서 CF<sub>n</sub>의 결합을 나타내는 피크로 C-F는 유기금속 전구체에 존재하는 F가 기상분해과정에서 탈 플루오르화(defluorination)와 수소화(hydrogenation)반응에 의해 대부분 HF로 배출되어 막내에는 미량의 F이 들어있음을 확인할 수 있었다.

그림 4(d)는 Cu<sub>2p</sub> 스펙트럼의 분석결과로 PET기질에 증착된 Cu 복합막은 Cu(hfac)<sub>2</sub> 내에 미량의 산소와 증착이 이루어지고 거의 대부분 대기중 산소에 의한 산화로 932.7eV에서 Cu/Cu<sub>2</sub>O, 933.6eV에서 CuO, 935.2eV에서 Cu(OH)<sub>2</sub>의 결합으로 이루어져 있음을 확인할 수 있고 Cu/Cu<sub>2</sub>O : Cu(OH)<sub>2</sub> 면적비는 79.23 : 20.77로 나타났다.

#### 4.3 Cu/C막의 접착특성과 전자파 차폐 효율

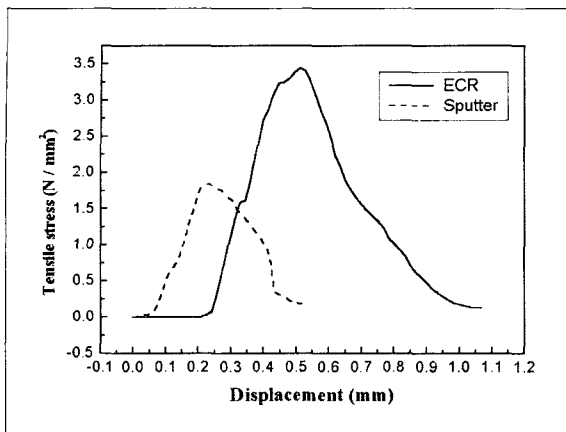
ECR-MOCVD에 의해 제조된 Cu/PET의 계면 접착특성을 스퍼터에 의해 물리 증착된 막과 비교하기 위하여 pull-off test 를 실시하였다.

Magnetron 스퍼터는 Cu 타겟을 이용하여 일반적인 실험조건에서 30sccm의 Ar gas를 유입하였고, rf power는 300W로 하여 동일한 기판상에 증착하였다.

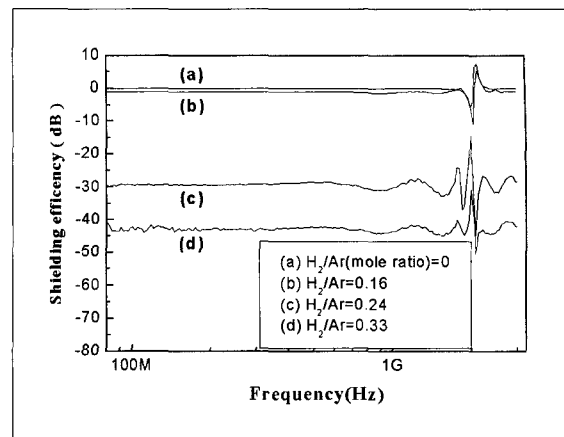
ECR-MOCVD에 제조된 시편과 magnetron 스퍼터에 의해 제조된 막의 접착특성을 비교하기 위하여 막의 두께를 250nm로 동일하게 성장시켰다. 그 결과 그림 5 나타난 바와 같이, 인장 시험시 항복 응력에 도달하여 Cu와 PET 간의 결합이 탈리되는 응력과 변형 모두 ECR-MOCVD에 의해 제조된 시편에서 더 큰 값을 보였다. 이것은 그림 6의 ECR-MOCVD와 magnetron 스퍼터에 의해 증착된 막의 표면 morphology를 나타낸 SEM 결과와 같이, ECR-MOCVD에 의해 PET 기판위에 성장한 Cu의 경우, 결정립 경계에서 crack 이나 voids 가 형성이 되지 않았고, 막 성장 시 HC fragment들에 의한 계면과 Cu grain 사이에 중합과 Cu 원자들이 PET 기판상으로 침입되어 박막 및 계면 특성이 향상되었기 때문이다. 따라서 금속/고분자 물질을 제조 시 계면 접착 특성을 향상시키기 위해 필요시 되었던 전처리 공정 없이 ECR-MOCVD 공정을 통하여 좋은 계면 및 박막 특성을 갖는 Cu/PET 막을 제조할 수 있었다.

ECR플라즈마 화학증착법에 의해 제조된 Cu/C막의 차폐효과를 측정하여 그림 7에 나타내었다. 모든 공정 조건은 고정시키고 ECR 플라즈마 chamber 내의 수소 유입량을 변화시켰을 때 그림에서 알 수 있듯이 수소를 첨가하지 않은 경우 제조된 시편에서는 차폐 특성이 거의 나타나지 않다가 일정량 이상의 수소가

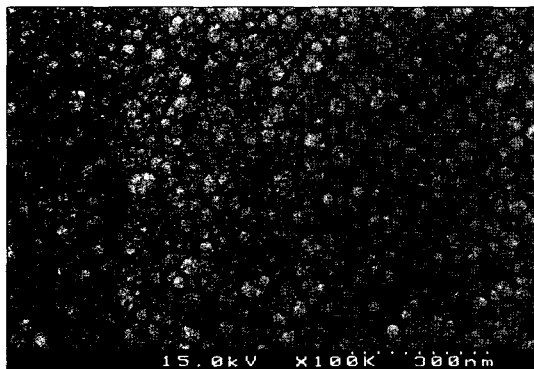




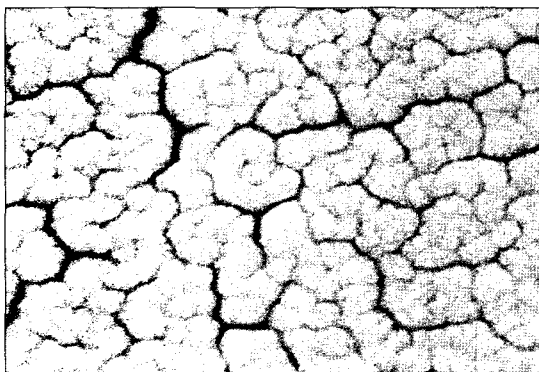
[그림 5] ECR-CVD와 rf magnetron 스퍼터에 의해 증착된 시편의 pull-off strength 결과



[그림 7] 플라즈마 내의 수소함량에 따라 중합된 Cu/C막의 차폐효과



(a)



(b)

[그림 6] ECR-MOCVD(a)와 magnetron 스퍼터(b)에 의해 증착된 시료의 표면 morphology 비교

플라즈마 내에 유입되었을 경우 차폐 효과는 급속히 증가하여 45dB 정도의 차폐효과를 나타내었다.

이것은 플라즈마 내의 수소함량이 증가하여  $H_2/Ar$ 의 비가 0.24 이상 되었을 경우에 기판상에 제조되는 Cu/C 막내의 Cu 조성이 급격히 증가하여  $102 \Omega/sq.$  이하의 낮은 저항을 갖는 전도성 막을 형성하기 때문이다. 본 실험에서는  $H_2/Ar$ 의 비가 0.33 일 때 제조된 Cu/C 막의 두께가 비록 250nm로 얇게 형성되었지만 밀집된 작은 Cu grain 결정립의 성장과 표면 비저항이  $500m\Omega/sq. \sim 1\Omega/sq.$  범위의 낮은 값을 갖는 전도성막이 형성되어 차폐효율이 높은 Cu/C박막을 제조할 수 있었다.

## 5. 결 론

기판에 펄스형 DC bias가 인가된 ECR 플라즈마를 사용하여 상온에서 PET고분자 기질에 Cu/C막의 증착이 가능하였다. ECR 플라즈마에 의한 높은 에너지와 이온들을 기판근처로 유도하고 가속시키는 DC

bias의 적용으로 수소의 유입량과 DC bias의 전압변화에 따라 증착된 전도성막의 Cu와 C의 조성과 표면저항을 제어할 수 있었다. 뿐만 아니라 증착된 Cu/C의 막은 HC fragment가 PET기질에 중합되어 스퍼터에 의해 물리 증착된 Cu막보다 접착특성이 우수하였다. 또한 증착된 Cu/C막은 성장된 Cu grain 결정립이 조밀하고 균일하게 분포되었다. 또한, 반응가스인 수소가 일정량 증가함에 따라 제조된 막 내의 금속성분이 증가되었으며, H<sub>2</sub>/Ar비가 0.33인 경우에는 표면 비저항이 0.5~1Ω/sq. 범위로 낮아 원역장에서 전자파 차폐측정결과 45dB의 높은 차폐효율을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Kupfer, H., Hect, G. and Ostwald, R., "Ecologically important metallization processes for high-performance polymers", Surface and coatings Technology, 112, 1999. pp.379~383.
- [2] Kupfer, H., Wolf, G.K., "Plasma and ion beam assisted metallization of polymers and their application", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B116-167, 2000. pp.722~731.
- [3] Olivero, D.A., Radford, D.W., "Multiple percolation approach to EMI shielding composites incorporating conductive fillers", Journal of Reinforced Plastics and Composites 17, 1999. pp.674~690.
- [4] 정연춘, "전자파장해 대책 부품의 종류와 특성", 한국통신학회지, 13, NO.1, 1996. pp.63~80.
- [5] Pomposo, J.A., Rodriguez, J., and Grande, H., "Polypyrrole-based conducting hot melt adhesives for EMI shielding applications", Synthetic Materials, 104, 1999. pp.107~111.
- [6] Kunilin, Z., Weimin, C., Yong, Z., and Weimin, L., "Structure and tribological properties of plasma-polymerized nickel carbonyl films", Thin Solid Films, 303, 1997. pp.89~93.
- [7] Yasufuku, S., "Technical progress of EMI shielding materials in Japan", IEEE electrical insulation magazine, 6, NO.6, 1990. pp.21~30.
- [8] 하남규, "전도성 고분자를 이용한 전자파 차폐효과 연구", 석사학위논문, 고려 대학교, 2000. pp.1~2.
- [9] Yoon, S. F., Tan, K. H., Zhang, Q., Rusli, M., Ahn, J., and Valeri, L., "Effect of microwave power on the electron energy in an electron cyclotron resonance plasma", Vacuum, 61, 2001, pp.29~35.
- [10] Richard B. Schulz, V. C. Plantz, and D. R. Brush, "Shielding theory and practice", IEEE transactions on electromagnetic compatibility, 30, NO.3, 1988, pp.187~201.