

## 전자 빔 조사를 통한 폴리카보네이트 표면개질 및 Cr박막 접착력 증대 효과

정철우 · 성영종\* · 임성열\* · 신기욱\* · 신창호 · 김선광 · 김준호 · 유용주 · 김대일†  
울산대학교 첨단소재공학부  
\*(주)DH 기술연구소

### The Effect of Electron Irradiation on the Surface Modification of Polycarbonate and Adhesion of Cr Thin Films

C.W. Jeong, Y.J. Sung\*, S.Y. Lim\*, G.W. Shin\*, C.H. Shin, S.K. Kim, J.H. Kim, Y.Z. You, Daeil Kim†  
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea  
\*DH Co., Ltd 348-1, Maegok-dong, Buk-gu, Ulsan 683-420, Korea

**Abstract** The enhancement of adhesion for Cr film on polycarbonate (PC) substrate with electron irradiation treatment was considered. The electron treatment changes the contact angle of the PC substrates. As increase the electron energy from 300 eV to 900 eV, the contact angle decreases from 90° to 60°. It is supposed that electron treatment changes the chemical property of PC substrate into hydrophilic one. The micro surface roughness was also affected by electron treatment. The PC substrates irradiated with intense electron beam of 900 eV show the rougher surface than those of other PC substrates. Cr thin films deposited on the PC substrate treated with electron irradiation at 900 eV show the higher adhesion than that of the Cr thin film deposited untreated bare PC substrates.

(Received December 15, 2009; Accepted December 21, 2009)

**Key words:** surface modification, polycarbonate, electron irradiation, contact angle, roughness

### 1. 서 론

기계 부품소재산업의 발전과 더불어 다양한 소재의 특성 개질(modification) 기술이 개발되었고, 최근 기계부품의 축소 경량화가 진행됨에 따라 종래의 소재 특성 개질 기술처럼 부품전체를 가열하고 물리적인 충격을 줌으로서 경도, 마모도, 그리고 밀착력 등의 물성을 제어하는 기술 외에도 소재의 표면과 계면만 개질 하여 원하는 물성을 제어하는 새로운 개질기술 연구가 활발히 이루어 지고 있다[1]. 종래의 표면개질 방법으로는 고주파 가열, 플라즈마, 이온주입 등이 있고, 플라즈마 공정은 대표적인 친환경 표면개질 기술로서 플라즈마 가스와 공정진공도, 그리고 가속 에너지 등의 변수를 조정함으로써 비교적 저온에서 다양한 구조물의 표면처리가 가능한 장점이 있어 폭 넓게 사용되어 왔다[2].

기존 플라즈마 공정은 이온 입자 충돌효과를 갖고 있으나 이온 입자의 충돌 에너지가 일정하지 않기 때문에 상대적으로 높은 에너지를 갖고 가속된 입자들은 기판에 국부적인 결함을 유발하는 단점이 있다. 그러나 전자빔 조사 공정에서는 기판에 가속되는 전자의 에너지가 일정하기 때문에 상대적으로 기판 결함이 감소하는 장점이 있다. 최근 선택적인 위치와 균일한 깊이에서 폴리머와 같이 열에 취약한 소재를 개질할 수 있는 전자-빔 조사(electron beam irradiation) 기술이 개발되었고, 전자-빔 조사를 통하여 경량소재인 폴리카보네이트(Polycarbonate, PC)를 steering wheel 과 같은 자동차 부품소재 또는 디스플레이 소재의 금속 박막 증착용 기판으로 사용하기 위하여 많은 증착기술이 연구되었으나, PC기판과 금속층의 계면의 취약한 접착력이 전자-빔 기술의 광범위한 응용에 제한 요소가 되고 있다[3, 4].

†E-mail : dkim84@male.ulsan.ac.kr

본 연구에서는 종래의 금속 박막과 PC 계면에서 측정되는 취약한 접착력을 제고하기 위하여 친환경적인 전자빔 개질 공정을 개발하고 RF 마그네트론 스퍼터 장치로 알루미늄 박막을 증착 하여, 표면개질에 따른 PC기판의 특성변화와 알루미늄 박막의 접착력 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 전자빔 표면개질에 이용한 PC기판의 크기와 두께는 각각  $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ ,  $0.2\text{ mm}$ 였다. 개질 이전에 PC기판을 증류수와 알코올에 의한 초음파 세척으로 5분씩 세정을 하고 질소가스로 건조하였다. 전자빔 개질 및 마그네트론 스퍼터링 증착장치는 4인치 구경을 갖는 전자빔 소스(INFO-RFG-60G, Infovion)와 크롬 증착용 3인치 RF( $13.56\text{ MHz}$ ) 스퍼터 건이 상부에 설치되어 있고, 전자빔 소스와 스퍼터 건에서부터 기판 전극까지 거리는  $10\text{ cm}$ 였다.

표면개질용 전자는 고순도 아르곤 가스( $10\text{ sccm}$ )가 주입된 소스 내부에 설치된 구리 코일에 의하여 생성된 유도결합플라즈마(Inductive coupled Plasma, ICP)에서 추출되어 전자기속전극에 인가된 바이어스 전압( $300\text{ V}$ ,  $600\text{ V}$ ,  $900\text{ V}$ )에 의하여 기판전극으로 가속된다. 본 실험에서, 소스내부의 ICP코일에 인가된 RF방전전력은  $300\text{ W}$ 와  $400\text{ W}$ 로 제한하였고, 전자빔 조사는  $1 \times 10^{-4}\text{ Torr}$  조건에서 20분간 실시하였다. 전자빔 개질 조건에 따른 PC기판의 표면형상과 root mean square(RMS) 거칠기 값은 다이아몬드 스텔러스를 이용하는 3차원 표면측정기(Veeco, Dektak 150)로 측정하였다.

전자빔 개질된 PC 필름의 친수성을 알아보기 위하여 증류수를 이용한 sessile-drop 시스템으로 표면 접촉각을 측정하였다. 일반적으로 접촉각 측정은 표면에너지의 변화를 정밀하게 측정 할 수 있고 짧은 시간에 원하는 정보를 재현성을 갖고 얻어낼 수 있는 특징이 있어 접착성, 유기박막 및 고분자 물질의 표면의 화학적 규명에 적합한 분석이다.

전자빔 개질 후,  $100\text{ nm}$  두께의 크롬 박막을 증착 하기 위해서 고순도 아르곤 가스( $10\text{ sccm}$ )를 주입하고  $1 \times 10^{-3}\text{ Torr}$  진공도에서 크롬 타겟에  $4\text{ W/cm}^2$ 의 전력을 인가하여 일정한 증착을  $10\text{ nm/min}$ 을

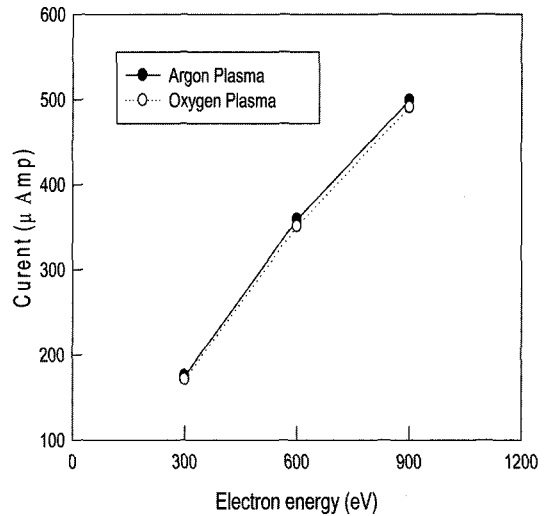


Fig. 1. Variation of current with electron irradiation energy.

유지하였다. 전자빔 개질된 PC기판에 증착 된 크롬 박막의 접착력을 측정하기 위하여 실온에서 박막에 격자무늬의 cutting edge부를 내고 스카치테이프를 부착 시킨 후, 일정한 각도와 속도를 유지하며 테이프를 떼어내었다(ASTM-D3359). 그리고 박막이 벗겨진 부분의 면적비율들을 환산하여 접착력의 차이를 구별하였다.

## 3. 결과 및 고찰

일반적으로 PC기판은 불순물에 의한 표면오염 그리고 끊어진 원자간 연결고리 등으로 물리화학적으로 불안정한 에너지상태에 있기 때문에, 접착력이 우수한 박막을 증착 하기 위해서는 기판세정과 함께 표면에너지를 증가시키고, 소수성에서 친수성으로 개질하고 소재의 변형을 줄일 수 있는 저온 전자빔 개질 기술이 필요하다.

Fig. 1은 전자빔 소스 내부에서 발생한 아르곤 가스 플라즈마 에서 전자 추출 여부와 및 기판전극으로 전자의 가속여부를 측정하는 척도로서 전자빔 전류를 페러데이-컵으로 측정한 결과이다[5].

전자빔 소스 코일에 RF 방전전력  $300\text{ W}$ 를 인가하고 가속 전극에는  $300\text{ V}$ 부터  $900\text{ V}$ 까지 인가하였다. 고순도 아르곤과 산소가스를 별도로 주입하고 아르곤 플라즈마에서 추출된 전자 전류와 분자량이 다

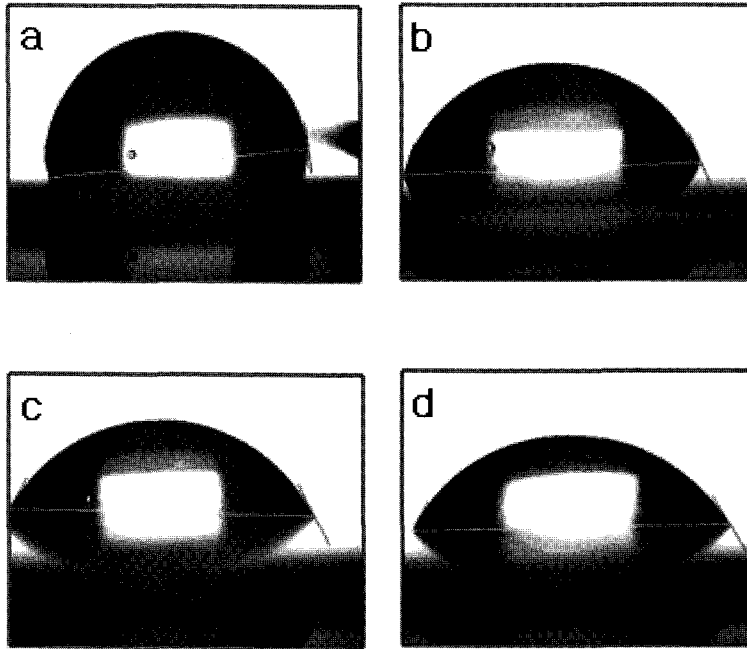


Fig. 2. The contact angle of the PC substrate. (a) Bare PC (b) 300 eV (c) 600 eV (d) 900 eV.

른 산소 가스 플라즈마에서 추출한 전자 전류를 측정하였으나 가스 종류와 상관없이 유사한 전류 값이 측정되었다. 이 결과는 전자-빔 소스에서 아르곤 플라즈마와 산소 플라즈마의 구분 없이 동일한 하전 값을 갖는 전자가 추출되었고, 또한 동일한 에너지로 가속되었음을 알 수 있다. 전자-빔 전류는 전자 가속 에너지에 비례하여 증가하는 경향을 보였다.

아르곤 플라즈마를 이용한 전자-빔 개질 이후에 가속에너지에 따른 PC기판표면의 접촉각 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

접촉각 측정방법은 기판 표면에 증류수를 낮은 높이에서 떨어뜨리고 표면 위에서 퍼진 물방울과 PC 기판 표면 사이의 각도를 측정한다. 고분자 표면의 접촉각이 낮아지면 표면에 친수성 기의 도입이 이루어졌음을 알 수 있다. 전자-빔 에너지는 300, 600 그리고 900 eV로 달리하였다. 개질 처리하기 이전의 접촉각은 90°였으며 소수성을 보였으나 전자-빔 (300 eV) 개질 처리 후 접촉각은 69° 정도로 감소하였고, 600 eV에서는 60°, 900 eV에서는 59° 정도로 점차 접촉각 감소율이 포화되는 경향을 보였으며, 전자-빔 가속 에너지가 증가되면 PC표면의 친수성이 증가함을 알 수 있었다.

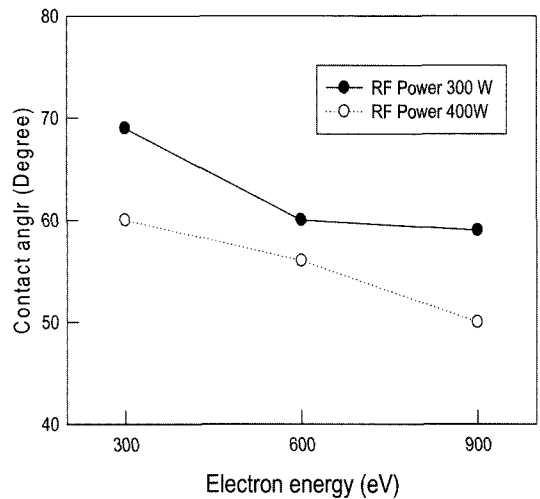


Fig. 3. Variation of contact angle with RF discharge power.

전자-빔 소스 내부의 ICP 코일에 인가되는 RF방전전력을 300 W에서 400 W로 증가시킨 후, 300, 600, 900 eV의 전자-빔 에너지에서 동일한 20분간 개질 후, 접촉각을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2와 비교할 경우, 400 W의 방전전력에서 개질된 PC 기판의 접촉각이 더욱 감소함을 보였고,

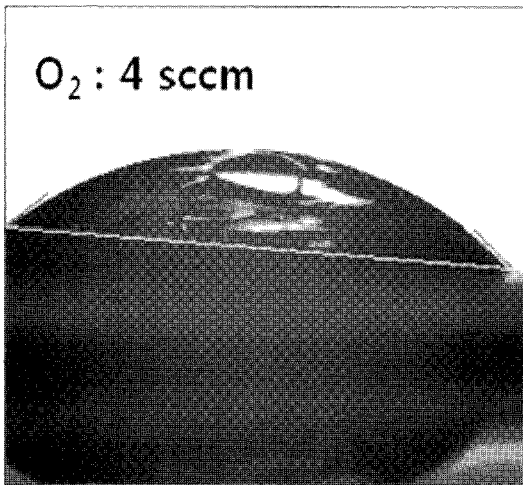
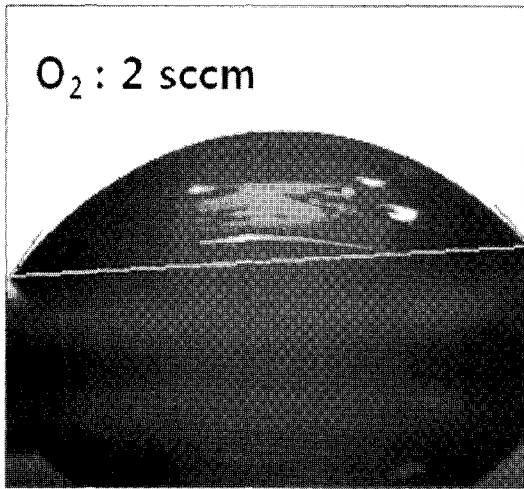


Fig. 4. The contact angle of the PC substrate. (a) Oxygen gas flow rate 2 sccm (b) Oxygen gas flow rate 4 sccm.

900 eV의 전자-빔 개질 조건에서 최소 접촉각(50°)이 측정되었다. RF 방전전력이 증가함에 따라 전자밀도가 증가하여 개질 효과가 향상된 것으로 추측된다.

Fig. 4에 본 연구에서 최적화된 전자-빔 개질 공정 (RF 전력 400 W 가속전극 900 V) 중에 고순도 산소가스(2, 4 sccm)를 기판으로 주입하며 접촉각의 변화를 측정한 결과를 나타내었다. K. Bae와 S. Kim은 비활성인 아르곤 가스와 활성 산소가스의 혼합비율을 변화시켜 PC 표면에 카르보닐(-C=O), 알데히드(-CHO) 등의 극성작용기를 형성시키고 이러한 극성 작용기는 친수성으로서 기판의 표면에너지를 증가시키며 바로

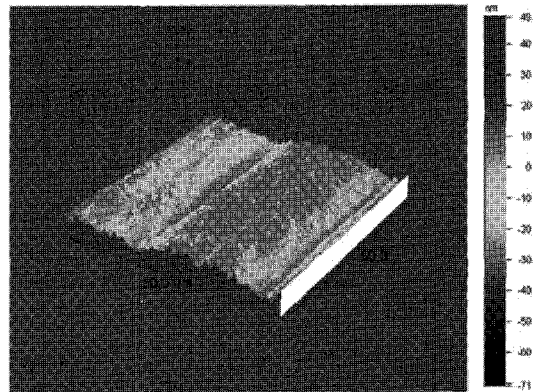


Fig. 5. Surface morphology obtained from Cr film deposited PC substrate modified at 300 eV.

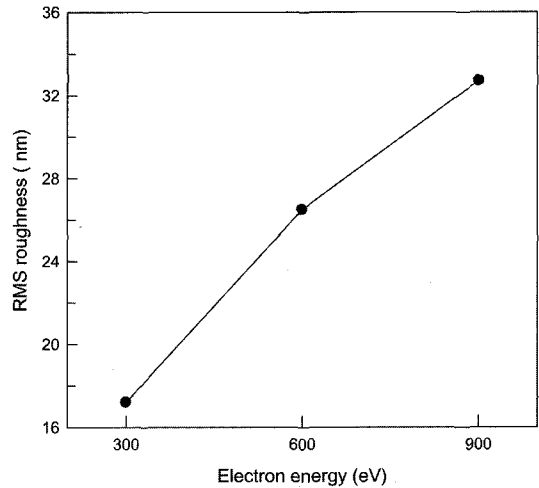


Fig. 6. Surface RMS roughness with electron irradiation energy.

이 에너지가 금속박막과 PC 기판과 밀착력을 증대시키는 역할을 한다고 보고하였다[6].

본 연구에서도 개질 처리 이전의 90°를 넘는 접촉각은 2 sccm의 산소가스가 첨가되면 44° 그리고 4 sccm의 산소가스가 첨가되면 접촉각이 최저치인 35°로 감소하는 경향을 보였다. 또한 방전전력 300 W와 400 W에서 동일 가속에너지(300 eV, 600 eV, 900 eV) 변화를 주어 실험하였을 때 방전전력의 변화에 의한 접촉각 감소율보다 가속에너지의 변화에 의한 접촉각의 감소율이 높은 것으로 나타났다.

Fig. 5와 6에 표면조도기를 이용하여 측정한 PC 기판의 표면형상과 표면거칠기를 나타내었다. 금속박

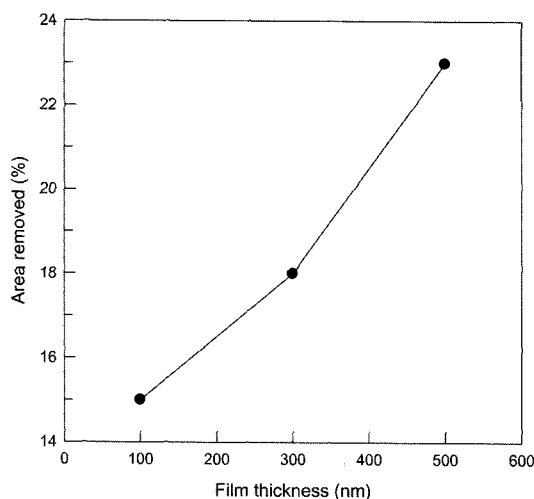


Fig. 7. Variation of removed area from Cr thin film deposited PC substrate modified at 900 eV.

막과 PC기판의 접착력에 직접적인 영향을 주는 표면거칠기에 있어서 900 eV 조건에서 개질된 PC가 32.5 nm의 표면거칠기 값을 보임으로써 가장 거칠어진 것을 알 수 있었다. PC 기판의 전자-빔 개질에 따른 크롬 박막 접착력을 스카치테이프로 측정된 결과, 개질을 하지 않은 PC 표면상에 증착된 크롬 박막의 경우는 ASTM D3359 규정에 의하면 70% 이상이 벗겨진 최저의 0B급 상태에 해당됨을 알 수 있었고, 400 W-900 eV에서 개질된 기판에 증착된 박막의 밀착력이 가장 높은 것(15% 박리)으로 나타났다[7]. Fig. 5와 같이, 900 eV 조건에서 개질되어 가장 거친 표면을 가진 PC기판에 증착된 크롬 박막의 접착력이 가장 우수한 결과를 보임으로써 거칠어진 기판의 젖음성(wetting)이 증가하여 금속박막의 접착력이 향상된 것으로 추측된다[8].

Fig. 7에 400 W-900 eV 조건에서 개질된 PC기판에 증착된 크롬 박막의 두께에 따른 접착력 변화를 나타내었다. 크롬 박막의 두께가 증가함에 따라서 PC기판과의 접착력이 약해지는 경향을 보였다. PC기판에 증착되는 금속박막의 두께가 증가하면 계면에 격자부정합이 발생하고 내부응력이 증가하여 금속 층이 쉽게 박리될 수 있기 때문에 개별 응용분야에 알맞은 박막 두께에 대한 정량적인 연구가 필요한 분야이다. 전자-빔 조사에너지에 따른 기판의 친수성 변화가 본 연구의 핵심이므로, 본 실험에서는 크롬두

께와 잔류응력의 관계를 측정하지 않았다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 전자-빔 조사를 통한 표면개질이 폴리카보네이트 기판의 소수성과 크롬 박막과 PC기판 사이의 접착력에 미치는 영향을 연구하였다.

1. 우선 전자-빔 조사는 PC기판의 표면층을 소수성에서 친수성으로 변화시켰고, 표면형상에도 영향을 주어 표면조도기 결과에서 나타난 것과 같이 표면거칠기를 증가시켰다. 다음으로, 산소가스를 추가로 기판에 유입시킬 경우 친수성으로 변화가 크게 일어났다.

2. 전자-빔 조사로 표면개질된 PC기판에 증착된 크롬 박막이 우수한 접착력 향상효과를 보임으로써 종래의 Primer를 통한 접착력 개선효과를 대체할 수 있는 공정으로 기대된다.

3. 표면 개질 전에는 접촉각이 90° 이상이었으나, 최적공정(RF 400 W, 900 eV)으로 처리 하였을 때 접촉각 50°로 44%의 감소율을 보였다. 그리고 최적화된 전자-빔 조건에 4 sccm의 산소가스를 주입할 경우 접촉각 50°에서 35°로 감소하여 28%의 감소율을 보였다. 따라서 산소가스 주입에 의한 표면처리 효과보다 전자-빔 조사에 의한 표면개질 효과가 더 높은 것을 알 수 있다.

#### 5. 후 기

본 연구는 2009년 울산지방과학연구단지 위탁공동연구개발사업(과제 명; 친환경·고감성 자동차용 Steering wheel 제작을 위한 표면처리 기술 개발) 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. H. Hwang, H. Song, J. Kim, M. Song and Y. Kim : Kor. J. Mater. Res. **19** (2009) 457.
2. Y. Park, J. Kim and J. Lee : Kor. J. Mater. Res. **19** (2009) 68.
3. S. Lin, Y. Chen, C. Wang, P. Hsieh and S. Shih : Appl. Surf. Sci. **255** (2009) 3868.
4. A. Misiuk, B. Surma, I. V. Antonova and S. A. Smagulova : Vacuum, **77** (2005) 513.

5. H. Choi, D. Park, J. Kim, W. Choi, Y. Sohn, B. Song, J. Cho, and Y. Kim : J. Kor. Vac. Soc, **16** (2007) 79.
6. K. S. Bae, J. Eom, I. S. Lee, S. Kim, Y. Ko and D. W. Kim : J. Kor. Inst. Surf. Eng. **37** (2004) 5.
7. J. S. Lee, J. W. Seok, G. W. Jang and Y. H. Beag : J. Kor. Vac. Soc, **18** (2009)1.
8. J. Rha, S. Kwon and Y. Jeong : The Korean Society of Mechanical Engineers, **30** (2006) 1335.