

투명 폴리카보네이트 보호코팅을 위한 산화알루미늄 박막
 Al_2O_3 coating on transparent polycarbonate substrates for the hard-coating application

김훈*, 남경희, 장동수, 이정중
 서울대학교, 재료공학부

Kim hun*, Nam kyoung-hee, Jang dong-su, Lee jung-joong
 Seoul National University, School of Materials Science and Engineering

초 록: 타겟 전압 제어를 통한 반응성 스퍼터링 방법과 유도결합 플라즈마(ICP: inductively coupled plasma)를 통해 산화알루미늄 박막을 증착하였다. 폴리카보네이트 기판과 산화알루미늄 박막사이의 접착력은 플라즈마 표면처리 하여 향상시켰다. 박막 특성은 ICP power 변화에 대한 경도, 구조, 밀도변화, 투과율, 증착속도, 표면 거칠기 및 잔류응력을 조사하여 보호코팅으로서 성능을 평가하였다.

파-스텝방법과 AFM (atomic force microscopy)는 박막의 두께 및 표면 거칠기를 구하기 위해 사용되었다. 또한 공정변수 변화에 따른 잔류응력의 측정을 통해 박막증착 시 나타나는 크랙에 대해 고찰해 보았다.

표 1. 플라즈마 표면처리 공정변수 및 전·후 결과

공정변수	내용	처리전	처리후
주입 가스	Ar+O ₂		
가스 비율	5:1		
바이어스 전력	floating		
ICP power	400W		
압력	30mTorr		
처리시간	5분		
	표면에너지 (ergs/cm ²)	~50	~80
	접촉각 (degree)	80°	5°

1. 서 론

요즈음 디스플레이, 렌즈 및 부품소재 산업의 주요 이슈(issue)는 유리를 대체할 폴리머 소재 개발이다. 특히 폴리카보네이트는 유리소재보다 가볍고 내충격성이 유리의 250배 이상이며 투명하고 내열성이 145°C 정도로 높아 가장 주목을 받고 있는 폴리머 재료이다. 그러나 순수 폴리카보네이트 표면은 경도가 매우 약해(~0.2GPa) 유리 대체 활용 시 스크래치가 쉽게 생기고 그 결과 수명이 단축되는 단점이 있다.

본 연구에서는 폴리카보네이트 위에 고경도의(~17GPa) 산화알루미늄 막을 증착하여 내마모 기능을 부여하고자 한다. 산화알루미늄 막의 경우 가시광선 투과율이 우수하여 유리나 폴리카보네이트의 투과율을 떨어뜨리지 않을 뿐만 아니라 투명성을 갖는 산화막중 가장 우수한 보호코팅 물성을 가지고 있는 재료이다.

2. 실험방법 및 이론

2.1 실험개요 및 분석방법

본 연구에서는 내부 유도결합 플라즈마 스퍼터링 장비를 이용하였고, 플라즈마는 내부 코일에 RF(radio frequency) 13.56MHz를 인가하여 발생시켰다. 타겟은 알루미늄(CERAC 99.999%, 2inch)을 사용하였고 산소가스를 불어넣어주어 산화알루미늄 막을 형성하였다. 직류 전압 생성기와 산소 유량 조절기 사이의 피드백을 이용한 타겟 전압 제어 방식으로 미세산소유량을 자동제어 하였다. 증착에 앞서 폴리카보네이트 표면에 플라즈마 처리를 하여 산화알루미늄과의 접착력을 최적화 하였다. 표 1에 플라즈마 표면처리 공정변수와 처리전후 결과 값을 나타내었다. 챔버 초기진공은 10⁻⁶ Torr였고 산화알루미늄 증착은 10mTorr에서 행하였다. 기판의 온도상승을 방지하기 위해 냉각수를 흘려주었으며 기판 바이어스는 플로팅 상태를 유지하였다. 증착 후 보호코팅으로서 특성평가를 위해 ICP power 변화에 대한 경도, 구조, 밀도변화, 투과율, 증착속도, 표면 거칠기 및 잔류응력을 조사하였다. 박막의 경도 및 탄성계수는 Micro indenter (Fischer-scope H100C)를 이용하였고 FE-SEM (field emission scanning electron microscopy)과 RBS (Rutherford backscattering spectroscopy)를 통해 박막 구조와 밀도 값을 변화를 살펴 보았다. 가시광선에 대한 투과율을 알아보기 위하여 400nm~700nm 파장에 대한 평균 투과율을 측정하였다. 알

2.2 잔류응력 측정 모델

비정질 증착막의 잔류응력을 측정하는 방법으로 기판의 곡률반경 변화를 이용한 Stoney equation이 있다. 스퍼터링 방법으로 증착한 산화알루미늄 박막의 경우 압축잔류응력이 나타나게 되므로 응력이 커짐에 따라 곡률반경(R)이 작아지게 된다.

$$\sigma = \frac{Eh^2}{(1-\nu)6Rt} \tag{1}$$

E/(1-ν)는 기판의 2축 탄성계수로서 실리콘 웨이퍼 (100)일 경우 1.805×10¹¹ Pa, h는 기판 두께, t는 박막 두께, R은 기판의 곡률 반지름 그리고 σ은 박막의 잔류응력이다. 이 측정법의 장점은 증착된 박막의 두께정보만 있으면 간단하게 응력을 측정 가능하다는데 있다. 주의할 점은 실질적으로 bare 실리콘의 경우도 곡률반지름(R₁)을 가지고 있으므로 증착 후 측정된 곡률(R₂)과의 관계에서 실질 변화량을 구해야 하므로 다음의 식을 통해 기판 곡률(R)을 구해야 한다.

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \tag{2}$$

그러나 폴리카보네이트 기판위에 증착된 산화알루미늄의 경우 수식 (1)을 통해 직접적으로 박막의 잔류응력을 측정할 수 없다. 폴리카보네이트 기판이 너무 두꺼워 박막응력에 의해 기판곡률이 변화하지 않기 때문이다. (일반적으로 Stoney equation을 적용하기 위해 100~200um 두께의 실리콘 웨이퍼를 이용하거나 100um 두께의 금속 기판을 사용 : 폴리카보네이트 기판의 두께는 4mm) 그러므로 잔류응력을 측정하기 위해서는 산화알루미늄 박막의 고유응력(intrinsic stress)과 폴리카보네이트와 산화알루미늄과의 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion)차이에서 오는 열응력(thermal stress)을 각각 분리하여 계산하면 우리가

원하는 실질적 잔류응력의 측정이 가능하다.

산화알루미늄 박막의 고유응력은 먼저 200um 두께를 가지는 실리콘 웨이퍼에 산화알루미늄을 증착하여 잔류응력을 구하고 이 잔류응력에는 실리콘웨이퍼와 산화알루미늄과의 열응력이 들어가 있으므로 열응력 값을 계산하여 빼주면 순수한 산화알루미늄 박막만의 고유응력 값을 얻을 수 있다. 여기에 폴리카보네이트와 산화알루미늄간의 열응력을 합하게 되면 우리가 원하는 실질적 잔류응력이 구해지게 된다. 열응력(S_T)을 구하는 식은 다음과 같다.

$$S_T = E_{tf}(1 - \nu_{tf})^{-1}(a_{tf} - a_s)(T - T_{RT}) \quad (3)$$

E_{tf} 는 박막의 탄성계수이며 ν_{tf} 는 박막의 Poisson 비이다. a_{tf} 및 a_s 는 박막과 폴리카보네이트의 열팽창계수이며 T_{RT} 는 실온을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 특성 평가

폴리카보네이트 기판을 사용할 경우 145°C 이상에서 변형이 발생하므로 증착공정은 상온과 145°C 사이에서 행해져야 한다. 그 결과 증착된 산화알루미늄의 결정화가 어려워져 비정질 산화알루미늄 박막이 생성된다. 산화알루미늄은 비정질의 박막의 경우 12GPa, 결정질의 경우 22GPa의 경도 값을 나타낸다. 그림 1은 유도결합 플라즈마 전력증가에 따른 비정질 산화알루미늄 박막의 경도상승 값을 표시한 것이다. ICP power가 400W 인가되었을 때 박막의 경도 값이 17GPa 정도로 크게 증가했음을 보여준다. 이는 보고된 비정질 산화알루미늄 중에서 가장 높은 값이라 할 수 있다. 각각의 조건에서 증착된 박막의 두께는 ~1.6um로 신뢰성 있는 경도 값을 얻을 수 있었다. 일반적으로 경도가 압흔 깊이(indenter depth)가 두께의 1/10이상일 경우 측정된 경도 값은 기판에 의해 영향을 받게 된다는 보고가 있다. 본 실험에서는 압흔의 깊이가 ~0.15um 정도로 이를 만족하였다.

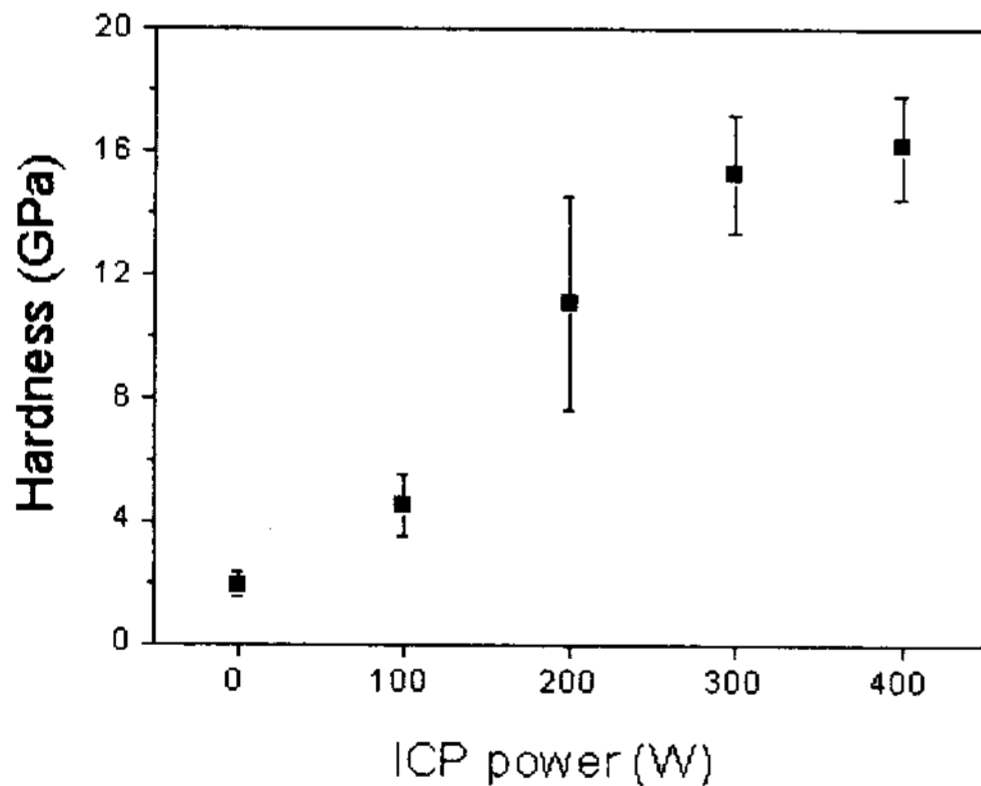


그림 1. ICP power 변화에 따른 산화알루미늄의 박막경도

경도향상에 미치는 영향을 살펴보기 위해 공정변수 변화에 따른 구조변화를 관찰하고 밀도변화를 측정하였다. 그림 2는 ICP power 변화에 따른 구조변화를 FE-SEM 이미지를 통해 관찰한 것이다. 그림 2는 (A)의 경우 주상정 구조를 이루며 박막이 성장함을 보여주고 있으며 (C)의 경우 ICP power가 높게 인가될수록 주상정이 사라지고 조밀한 구조의 박막을 얻게 됨을 보여주고 있다. 박막밀도의 변화를 RBS방법을 통해 측정한 결과 (A)의 주상정 구조일 때에 비해 (C)의 조밀한 구조가 130%의 밀도증가를 보여주었다. 이는 유도결합 플라즈마 전력의 세기가 커질수록 스퍼터링된 입자의 이온화율과 반응성이 높아지고 입자의 이동도가 향상되어 박막형성에 공극을 줄여 치밀한 박막형성

을 가능하게 하였음을 알 수 있다. 또한 이온화된 입자는 기판에 입사할 때 운동에너지 외에 전기장에 의한 포텐셜 에너지가 합쳐져 (A)에 비해 치밀한 막이 형성될 수 있었다고 생각된다. Thornton' Zone 모델에서 이온에너지의 증가가 조직의 치밀화에 미치는 영향이 잘 나타나 있다.

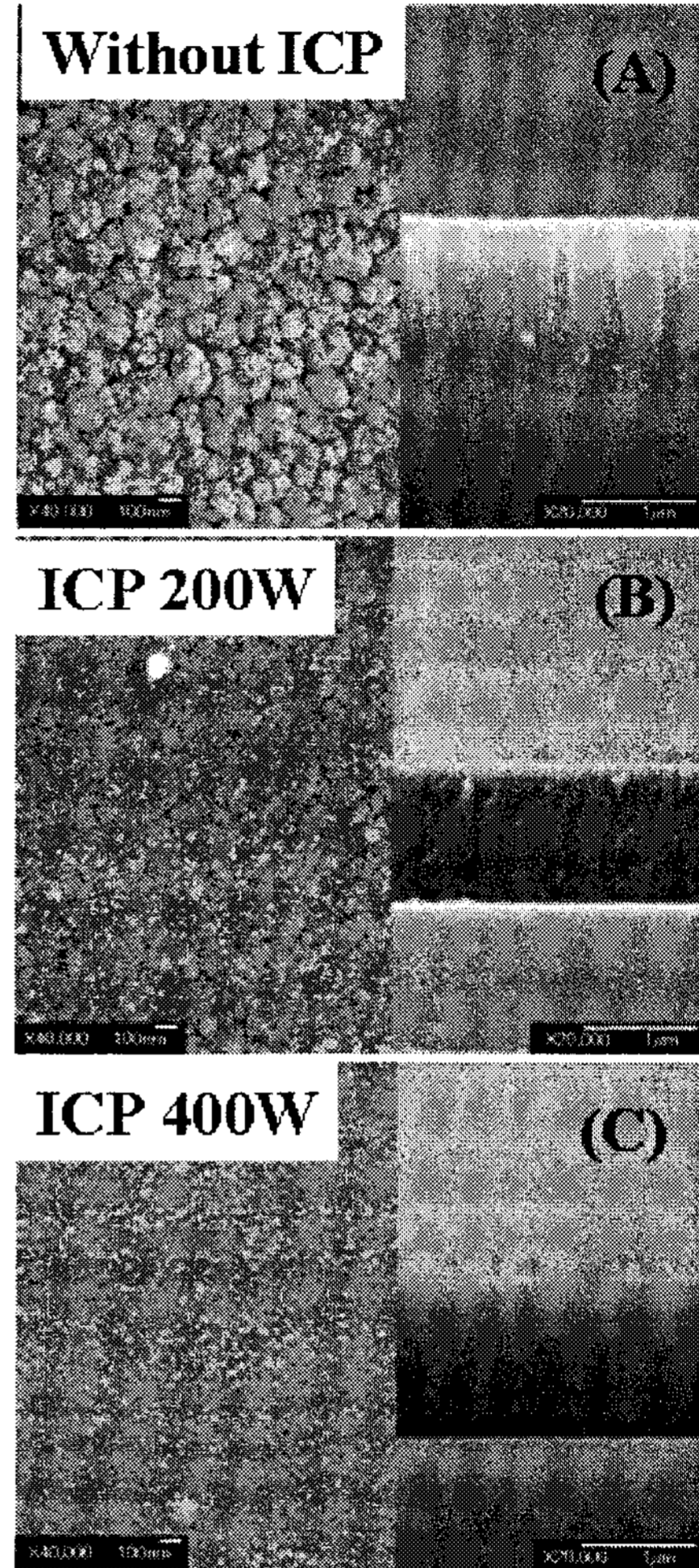
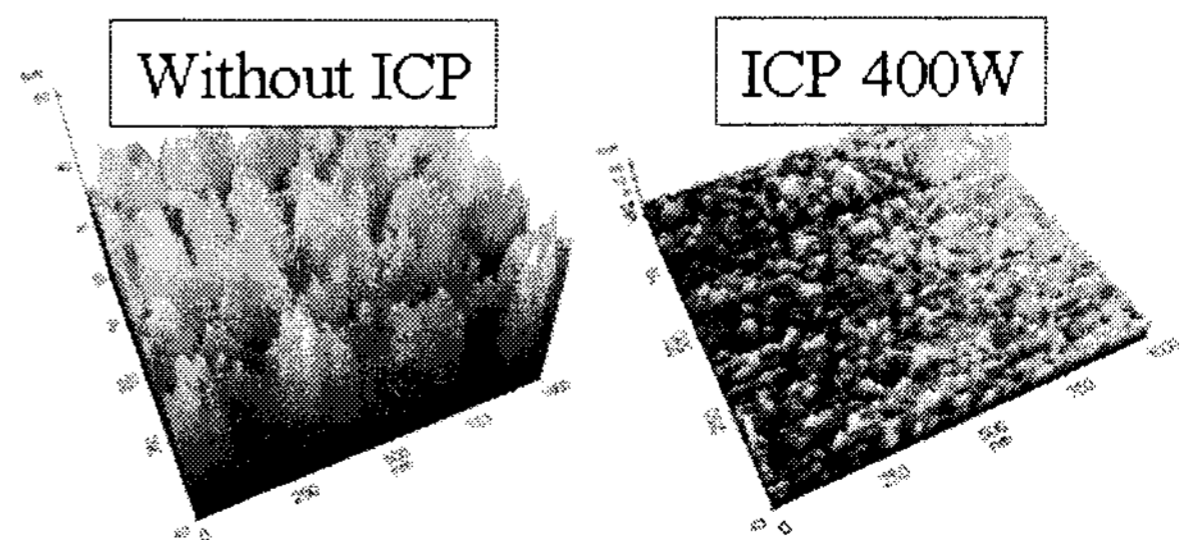


그림 2. ICP power 변화에 따른 cross FE-SEM 이미지 (A) without ICP, (B) ICP 200W, (C) ICP 400W

유도결합 플라즈마의 전력 세기의 변화는 산화알루미늄의 표면 거칠기에도 많은 영향을 주고 있다. AFM을 통해 측정된 표면 거칠기가 그림 3에 표시되었다. ICP를 사용하지 않은 경우 표면 거칠기(R_{rms})는 7nm 정도이지만, ICP 400W가 인가되면 R_{rms} 는 1nm 정도의 매끄러운 박막을 얻을 수 있었다.



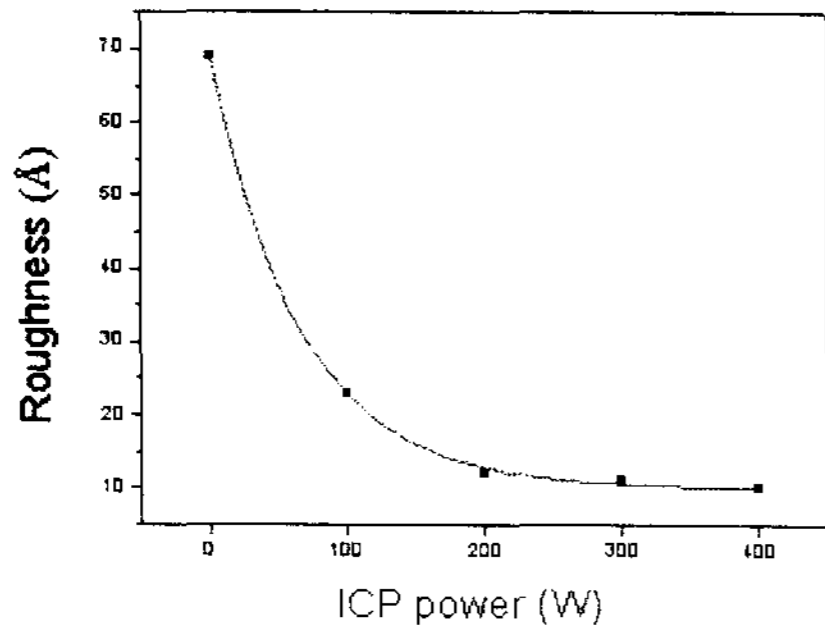


그림 3. ICP power 변화에 따른 표면 거칠기

3.2 투명 산화알루미늄의 광특성 평가

산화알루미늄 박막의 광투과성 측정 결과를 그림 4(A)에 나타나 있다. 유리와 폴리카보네이트의 가시광선 투과율은 90%정도이며 유도결합 플라즈마를 이용하여 증착한 경우 82~84%의 투과율 특성을 보여준다. (가시광선 투과율은 400~700nm의 파장대의 값을 평균하였다.) 폴리카보네이트 기판에 증착 전 플라즈마 표면처리를 하면 약간의 에칭 현상을 관찰할 수 있는데 이런 표면처리 영향으로 가시광선의 투과율이 90%에서 84% 정도로 감소함을 알 수 있다. 이후 산화알루미늄을 증착하여 가시광선 투과율을 측정된 결과 84% 정도의 투과율이 유지되는 것을 그림 4(B)에서 나타내주고 있다. 이는 폴리카보네이트의 보호코팅으로 산화알루미늄 박막이 우수한 광특성을 가짐을 보여준다.

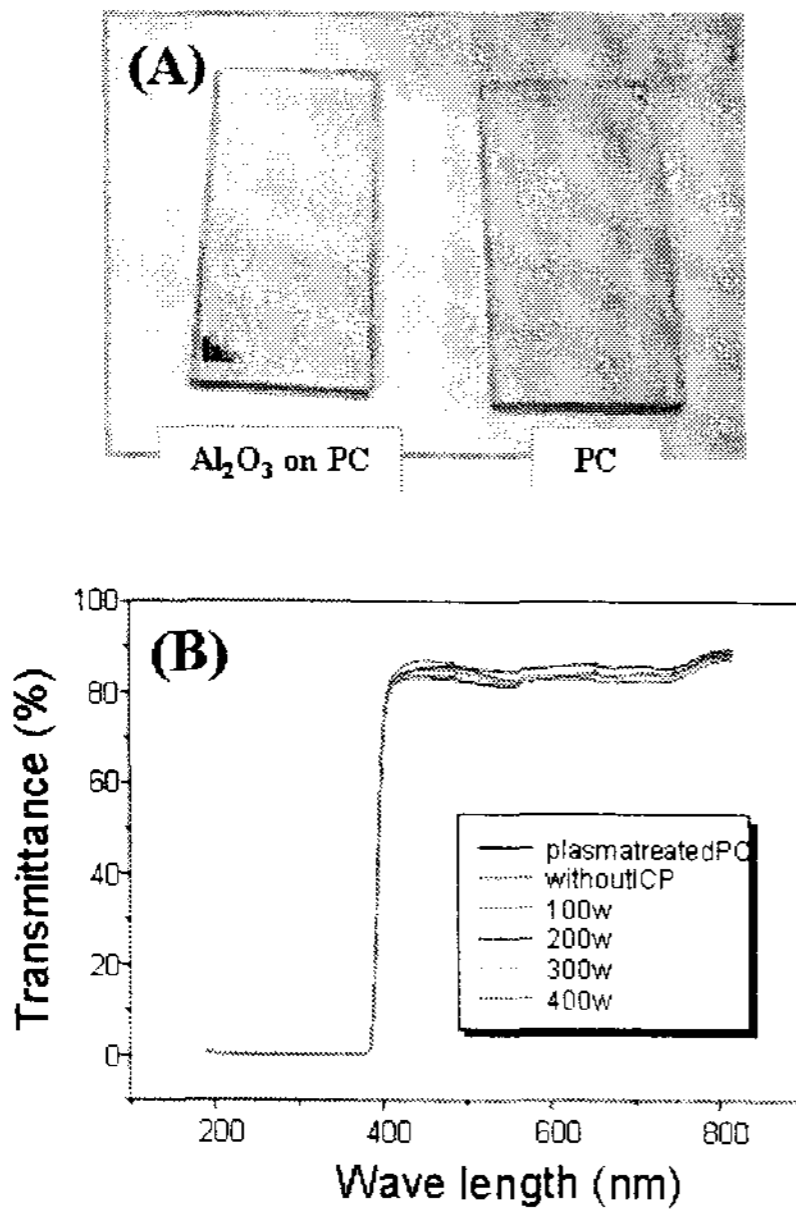


그림 4. 폴리카보네이트에 증착된 산화알루미늄의 광특성
(A) 산화알루미늄 증착전후의 모습
(B) ICP power 변화에 따른 가시광선 투과율

3.3 잔류응력 평가 및 크랙 형상에 대한 고찰

폴리카보네이트에 증착된 산화알루미늄의 잔류응력을 측정하기 위해서는 직접적인 방법은 어렵기 때문에 아래와 같은 간접적인 방법을 통해 구할 수 있다.

$\sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ on PC}) = \sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ on Si}) - S_T(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ on Si}) + S_T(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ on PC})$ (4)
산화알루미늄의 증착시 발생하는 고유응력(intrinsic stress) 값이 우측항의 첫 번째와 두 번째 값의 차이인 $\sigma(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ on Si}) - S_T(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ on Si})$ 이고 세 번째 값 $S_T(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ on PC})$ 는 폴리카보네이트와 산화알루미늄과의 열팽창계수 차이에서 오는 열

응력(Thermal stress)값이다. 표 2에 산화알루미늄, 실리콘 웨이퍼, 폴리카보네이트의 열팽창계수 값이 나타나 있다. 잔류응력(σ)은 식(1)을 이용하여 구할 수 있고 열응력(S_T)은 식(3)을 이용하여 구할 수 있다. 그림 5에 식(4) 계산에 의한 폴리카보네이트에 증착된 산화알루미늄 박막의 실제 잔류응력 값이 나타나 있다. ICP power가 커질수록 잔류응력의 값은 증가하며 ICP 400W일 때 1.3GPa의 압축잔류응력이 생기는 것을 알게 되었다.

표 2. 각 재료의 열팽창계수(α)

재료	열팽창계수(α) $10^{-6} \text{ mm/mm}\cdot\text{K}$
Si wafer (100)	2.5
Al_2O_3	6.51
Polycarbonate (LG DOW)	68

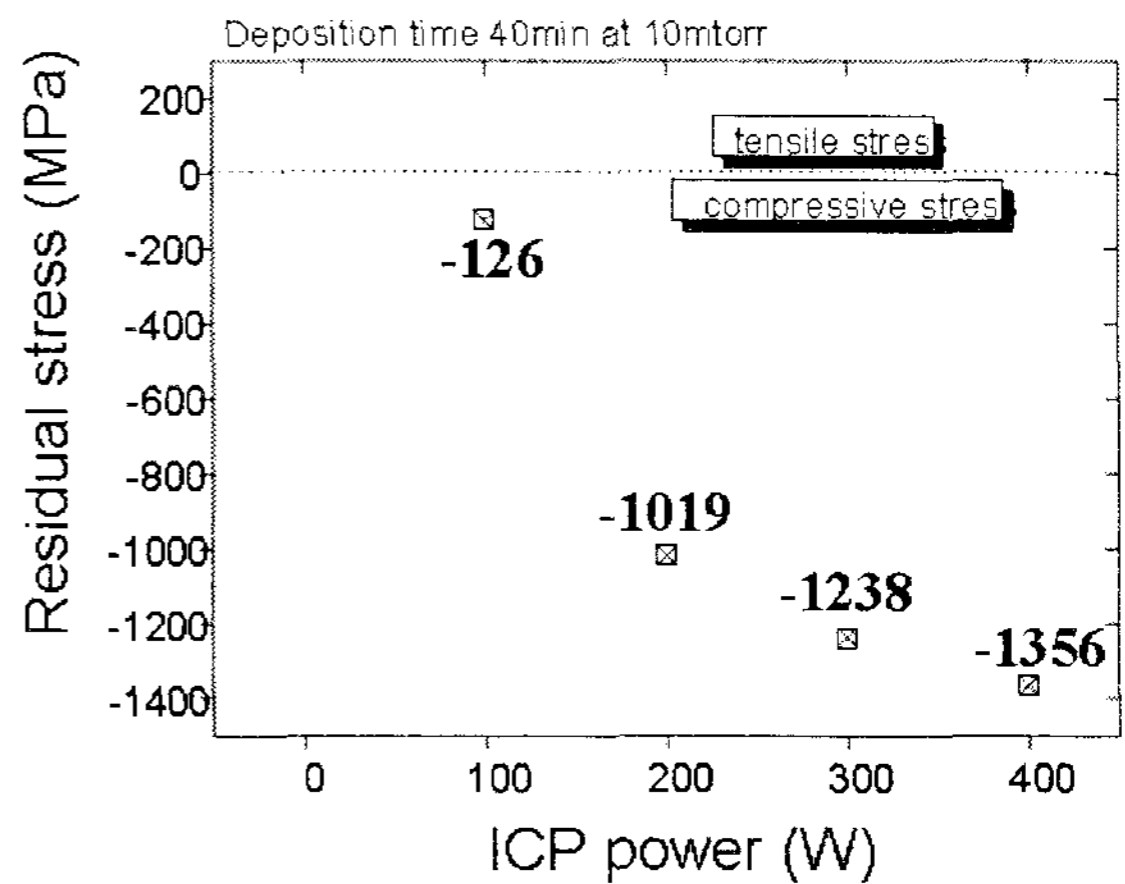


그림 5. ICP power 변화에 따른 잔류응력

ICP power가 500W이상 인가된 조건에서 증착된 산화알루미늄이나 ICP 400W에서 1.6 μm 이상의 두께에서는 그림 6과 같은 crack이 발생하였다. FE-SEM을 이용하여 확대한 이미지를 살펴본 결과 그림중심에 움푹 들어간 split이 발생하고 주변에서 산화알루미늄 박막은 압축잔류응력으로 인하여 벗겨져 나갔음을 관찰할 수 있었다. 중심의 split 선은 폴리카보네이트 표면에 나타난 형상으로 표면에 인장응력이 형성되었음을 추정케 한다.

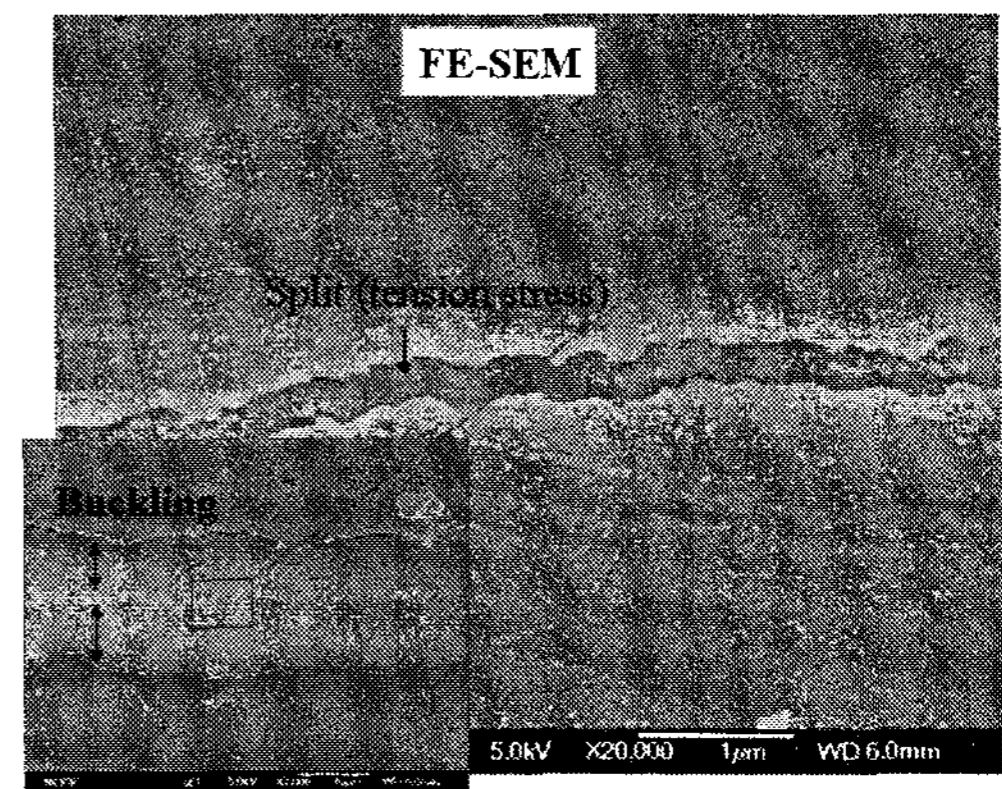


그림 6. 폴리카보네이트 기판의 Crack (FE-SEM 사진)

위의 crack 현상은 다음의 Thornton의 응력 모델로 이해할 수 있다. 이 이론은 증착된 막에 압축잔류응력이 걸린 경

우 접촉하고 있는 기관의 표면에는 역작용으로 같은 크기의 인장응력이 걸리게 된다는 이론이다. 그림 5를 통해 crack이 발생하게 될 때 적어도 박막에 1.3GPa 이상의 압축 잔류응력이 걸리게 됨을 추정 가능하고 이때 폴리카보네이트 표면에 1.3GPa 이상의 인장응력이 작용할 것이라 예상된다. 폴리카보네이트 기계적 강도 값이 약해 이렇게 작용된 인장응력을 견디지 못하고 그림 6의 아래와 같이 갈라지게 되었을 것이라 추측이 된다.

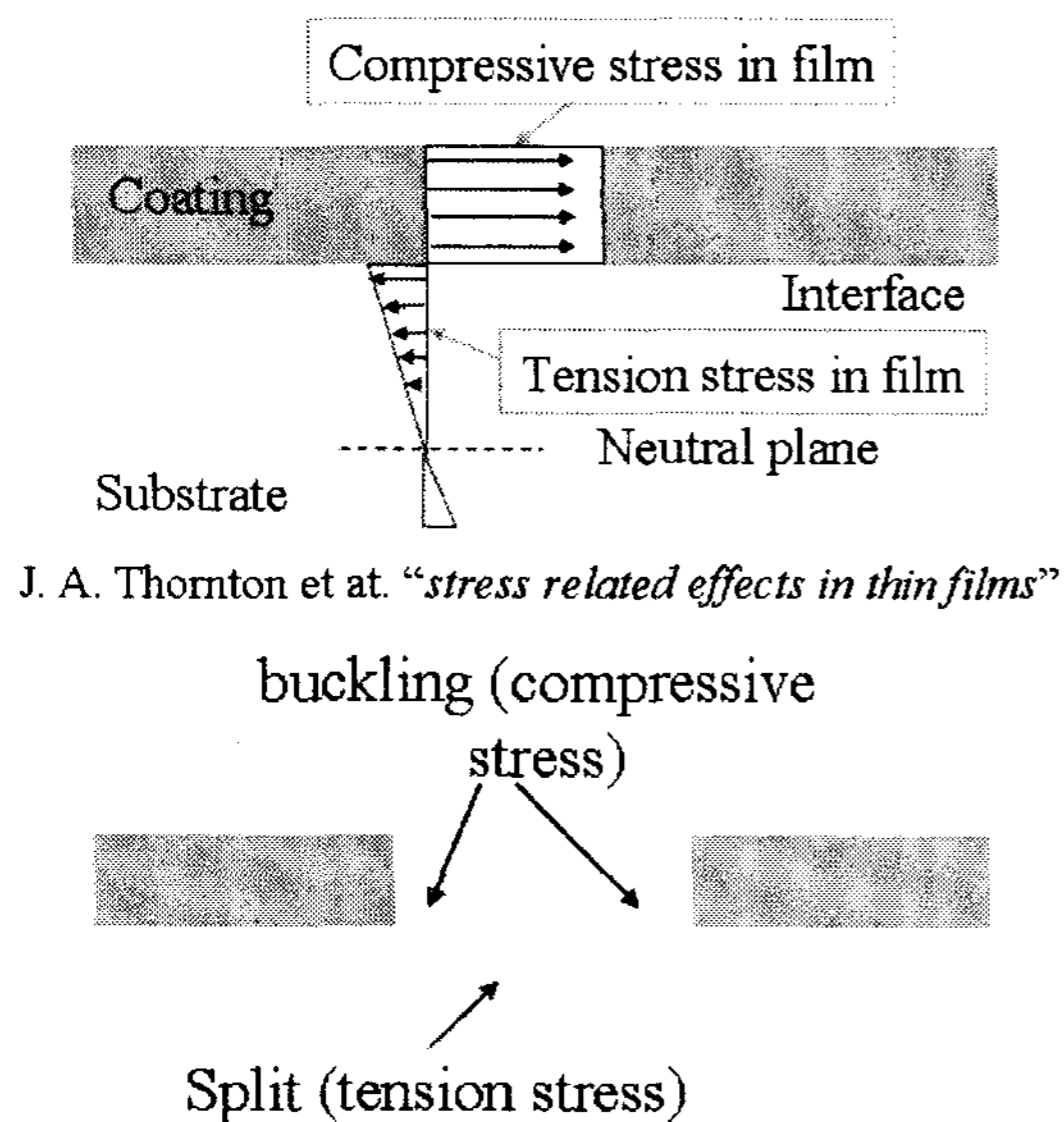


그림 6. 기관과 박막사이에 상호작용하는 응력분포도와 폴리카보네이트 표면의 갈라짐 모식도

4. 결 론

타겟 전압 제어 방식을 통한 산화알루미늄 증착은 높은 증착속도를 보이고 있으며 폴리카보네이트 보호코팅으로 필요한 여러 가지 성질들을 보여주었다. 특히 비정질임에도 불구하고 측정된 높은 경도 값은 유도결합 플라즈마에서 기인하여 치밀한 구조와 밀도의 향상 그리고 잔류응력 요소가 가미되어 나타난 것이다. 17GPa의 수치는 결정화된 산화알루미늄의 경도값(22GPa)에 근접한 값으로 특히 저온공정에서의 보호코팅 박막증착 기술을 개선했다 생각된다. 유도결합 플라즈마에 의한 매끄러운 표면은 빛의 산란을 줄여주고 가시광선의 투과율 향상에 기여했음을 알 수 있다. 특히 산화알루미늄 박막의 경우 가시광선의 경우 여과 없이 투과함을 보여주고 있다. 그러나 각 조건에 따라 박막증착두께의 한계성 및 ICP power가 임계크기 이상일 경우 박막의 크랙현상이 발생하게 되는 것을 관찰 가능하여 실질적인 응력의 측정을 통해 해석하려 노력하였다. 응력의 증가로 인한 폴리카보네이트 기관의 갈라짐과 산화알루미늄의 버클링(buckling)현상, 그리고 박막 두께의 한계성 등을 고찰해 보았다. 응력 이외의 다른 요소들에 대해서 그리고 개선방향에 대해 앞으로 더욱 많은 연구가 필요할 것이다.

감 사 의 글

본 연구는 과학기술부 및 한국과학재단 우수연구 센터사업 (센터번호 : R11-2000-086-0000-0 플라즈마 응용 표면 기술 연구센터)지원으로 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, "Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement" Instr. and Meth., B208, 281 (2003).
- [2] A. Hofrichter, P. Bulking, B. Drevillon, "Plasma treatment of polycarbonate for improved adhesion" J. Vac. Sci. Technol., A20, 245 (2002).
- [3] J. M. Grace, L. J. Gerenser, "Plasma treatment of polymers" J. Dispersion. Sci. Technol., 24, 305 (2003).
- [4] S. J. Jung, B. M. Koo, Y. H. Han, J. J. Lee, J. H. Joo, "Process control for low temperature reactive deposition of Al doped ZnO films by ICP-assisted DC magnetron sputtering" Surf. Coat. Technol., 200, 862 (2005).
- [5] B. Chapman, "Glow discharge process" Wiley John and Sons, Inc, New York, USA, (1980).
- [6] R. F. Bunshah, "Handbook of hard coatings" Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, (2001).
- [7] O. A. Popov, "High density plasma sources" Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, (1995).
- [8] J. A. Hopwood, "Thin Films : Ionized physical vapor deposition" Academic Press, San Diego, USA, (2000).
- [9] D. S. Rickerby, A. Matthews, "Advanced surface coatings : a Handbook of surface engineering" Blackie Glasgow and London, New York, USA, (1991).
- [10] J. A. Thornton, D. W. Hoffman, "Stress-related effects in thin films" Thin Solid Films., 171, 5 (1989).
- [11] S. Berg, T. Nyberg, "Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes" Thin Solid Films., 476, 215 (2005).
- [12] K. Koski, J. Holsa, P. Juliet, Z. H. Wang, R. Aimo, K. Pischow, "Characterisation of aluminium oxide thin films deposited on polycarbonate substrates by reactive magnetron sputtering" Mater. Sci. Eng., B65, 94 (1999).
- [13] K. Koski, J. Holsa, P. Juliet, "Deposition of aluminium oxide thin films by reactive magnetron sputtering" Surf. Coat. Technol., 116, 716 (1999).
- [14] J. M. Schneider, W. D. Sproul, A. Matthews, "Reactive ionized magnetron sputtering of crystalline alumina coatings" Surf. Coat. Technol., 98, 1473 (1998).
- [15] M. J. Cordill, N. R. Moody, D. F. Bahr, "The effects of plasticity on adhesion of hard films on ductile interlayers" Acta Mater., 53, 2555 (2005).
- [16] P. Hedenqvist, M. Olsson, S. Jacobson, "Failure mode analysis of TiN-coated high speed steel : in situ scratch adhesion testing in the scanning electron microscope" Surf. Coat. Technol., 41, 31 (1990).
- [17] J. F. Lin, C. C. Wei, Y. K. Yung, C. F. Ai, "The effects of hydrogenated carbon films with different film thickness and nitrogen content on specimen mechanical properties, scratch critical load, adhesion work and tribological behavior" Diamond Relat. Mater., 13, 1895 (2004).