Journal of the Korean Vacuum Society
Vol. 3. No. 2, June 1994, pp. 220-226

〈연구논문〉

Zn/PET 증착 박막의 구조 및 산화특성

李準鎔 · 金永煥

홍익대학교 금속 · 재료공학과

(1994년 5월 12일 접수)

Morphology and Oxidation Characteristics of Vacuum Evaporated Zn/PET Film

Jun-Yong Lee and Young-Hwan Kim

Department of Metallurgical and Materials Sci., Hong Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received May 12, 1994)

요 약 – 본 연구에서는 폴리에스터(PET) 필름 위에 아연을 연속적으로 진공 증착하는 실험을 수행한 후, 얻어진 박막의 조직 및 조성을 SEM 및 AES로 조사하였다. 박막의 X-선 회절분석 결과, $2\theta=36°$에서 아연의 (0002)면이 주피크로 나타났으며, 투과 전자 현미경 관찰 결과 hcp 구조로, 증착시 basal plane인 (0001)면에 평행한 방향으로 우선 성장한다. 대기중 노출시 증착필름은 수분 및 산소와 반응하여 매우 다공성이며 부착성이 불량한 산화피막을 형성하기 때문에 1차 피막 형성 후에도 산화가 지속적으로 진행되었다. 박막내 존재하는 산소의 농도는 내부로 갈수록 지수함수적으로 감소하다가 증착금속과 기판간의 계면에서 다시 증가하는 경향을 보인다. 박막의 부식 특성을 조사한 결과, 균일한 산화막 형성과 더불어 수분 존재하에 아연층에 미세한 pin hole이 공극 부분부터 형성되어 갯수가 증가하며 주위로 확장되는 형태를 나타내고 있다.

Abstract – The continueous deposition of zinc on the polyester substrate by thermal evaporation has been studied. The evaporated film has been examined by SEM and AES to investigate the microstructure and composition. The crystal structure of evaporated zinc film is HCP and it grows preferentially in 〈0001〉 direction. The AES test shows diffused oxidation layer. The Cu evenly distributed throughout the layer although it has been deposited from separated source. Due to the porous nature of oxide layer, continuous oxidation occurs even after the formation of thick oxide layer. The oxidation of zinc also occurs at the interface of matal-PET owing to the penetration of oxygen through the PET layer. In addition to the uniform oxidation, formation of pinholes occur at the porous grain boundaries. As the oxidation proceeds, the number and size of pinholes increase which eventually results in the complete destruction of film.

1. 서 론

최근 각종 전자 기기의 소형 및 고기능화 추세에 따라 금속 필름형 커패시터는 2~10 μm 두께의 유전체(PET, OPP 등) 필름상에 수 μm 두께로 금속을 연속적으로 증착하여 제작되고 있다. 특히 아연-플라스틱 필름 커패시터는 알루미늄 박막-페이퍼 권취 커패시터에 비해 크기가 1/3 정도[1]에 불과하며 리드선 접합성이 보다 우수하고 전기적 제반 특성도 좋아 신뢰도가 높다. 또한 자기회복(self healing) 특성을 지니고 횡마진 설계가 가능하여 고부하 조건에서도 수명이 긴 장점도 지니고 있다.

금속 증착 필름 커패시터는 플라스틱 위에 증착되는 금속의 종류에 따라 크게 아연계, 알루미늄계로 나눌

수 있다. 아연계 금속 증착필름은 1905년 Mansbridge [2]가 종이에 아연막을 감아 처음으로 커패시터를 제조한 이래, 1906년초부터 플라스틱 필름상에 아연 증착이 시도되었다. 아연은 알루미늄보다 낮은 온도에서 증발되며, 증기압이 매우 높아 10^{-2}~10^{-3} torr 정도의 저진공에서도 비교적 빠른 증착이 가능하나, 알루미늄과는 달리 증착된 아연이 지속적으로 산화되어 없어지는 결점을 지닌다.

아연과 플라스틱은 상호 binding 에너지가 낮아 직접 증착은 불가능하다. 따라서, 구리, 은, 알루미늄 등과 같은 금속을 핵생성용 seed로 플라스틱에 증착한 후 그 위에 아연을 증착한다. 이들 seed는 아연에 비하여 귀한 금속이므로 국부전지(Galvanic cell)가 형성되어 대기 중에서 쉽게 산화되어 보관시 습도 조절에 특별한 주의가 요구된다. 즉, 보관 조건이 최종 제품의 신뢰성에 큰 영향을 미치는 단점이 있다[3]. 본 연구에서는 오븐의 온도, 권취속도 등 증착 작업 변수를 변화시키며 아연을 진공 증착하였다. 비교적 저렴하며 유전특성이 우수한 플라스틱인 PET(polyester)를 기지로 사용하여 연속적으로 권취하면서 구리를 증착하고 이어서 아연을 증착하여 최종 박막을 얻었다. 아연 박막 필름의 미세구조는 SEM 및 TEM 관찰을 통하여 조사하였다. 또한, 현미경 관찰 및 박막저항 측정 등을 통해 대기 노출에 따른 아연박막의 산화도와 형태를 고찰하여 산화특성 및 내식성 향상에 관한 기초 자료를 얻었다.

2. 실 험

본 실험에 사용된 증착 장치는 크게 챔버, seed 및 아연 가열용 오븐, 필름 권취 장치, 전원 공급 및 각종 제어장치, 진공 배기계 등으로 구성되어 있으며 총 전기 사용량은 30 kW 정도인 pilot scale 장치이다. 장치의 개략도를 그림 1에 나타냈다.

챔버는 직경 80 cm이며 폭 50 cm인 원통형으로써 좌우로 슬라이딩하면서 개폐하도록 설계되어 있다. 내부에는 PET필름의 연속적인 공급과 권취를 위한 구동부분, 권취속도 조절을 위한 클러치 및 브레이크 설비가 있고, 박막의 두께를 조절하기 위하여 증착시 연속적으로 박막의 저항을 측정하는 2개의 measuring roll이 있다. 장치 하부에는 seed 증발을 위한 저항

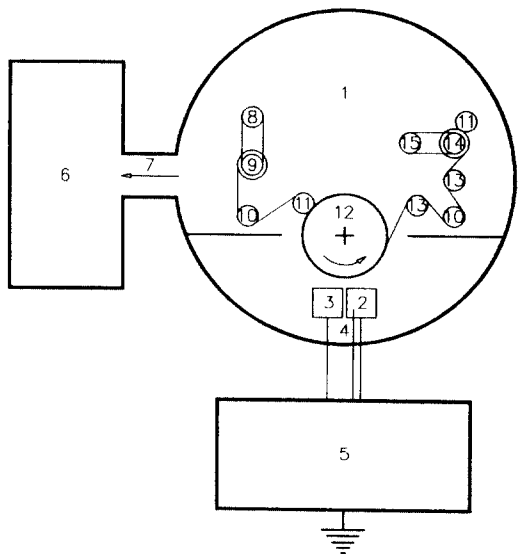

Fig. 1. Schematic diagram of continuous vacuum roll coater. 1. Vacuum chamber, 2. Zinc oven, 3. Seed boat, 4. Thermocouple, 5. Temperature control & power supply, 6. Vacuum pumps, 7. To Vacuum, 8. Magnetic clutch, 9. Unwinding roll, 10. Guide roll, 11. Pinch roll, 12. Cooling drum, 13. Measuring roll, 14. Rewinding roll, 15. Magnetic brake.

가열식 Mo boat와 아연 가열용 오븐이 설치되어 있다. 배기계는 배기속도 2,000 *l*/min의 로타리 펌프와 직경 12″ 크기의 확산펌프로 구성되어 있으며, 실험중 5×10^{-3} torr의 진공도를 얻는데는 약 40분이 소요된다.

증착시 기지로 사용된 필름은 glow discharge 처리된 전자용 PET(polyester; SKC)로서 두께는 4.6 μm이며, 폭은 20 cm이다.

증착 실험 진행 순서를 시간별로 도시한 것이 그림 2이다. 챔버내에 폭 20 cm, 길이 2 km의 플라스틱(PET) 필름을 장착하고 seed 및 아연을 각각의 오븐에 장입하고 챔버를 배기한 후 냉각드럼을 작동시켰다. 각 오븐의 온도, 진공도, 필름 권취속도 등의 작업조건을 최종적으로 조정한 후, 전체 작업 변수가 안정화되면 연속적으로 seed 및 아연을 2~3시간 정도 증착하여 필름을 얻었다.

아연 증착이 완료된 필름은 질소가 충진된 데시게이터에 보관하였다가, SEM, TEM, XRD 등을 이용하여 박막의 표면 형상, 미세구조 및 결정구조 등을

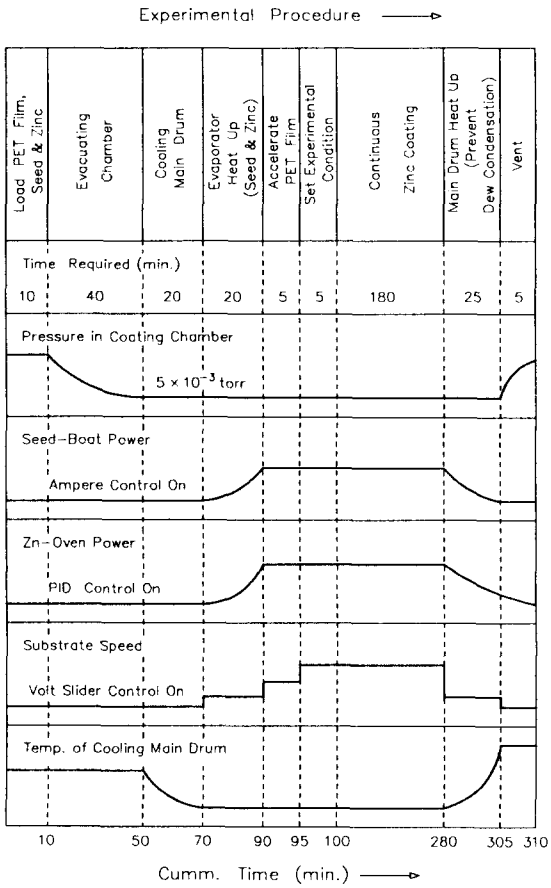

Fig. 2. A typical program sequence of a coating cycle.

관찰하였다. 증착막의 깊이에 따른 원소분포는 AES를 이용하여 조사하였다. 대기중 산화에 따른 박막의 저항 변화는 슬라이드 글라스 위에 필름을 놓고 금도금된 알루미늄 7075 합금 프로브로 각 시편에서 5회씩 측정하여 평균하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정구조

증착된 아연 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 냉각드럼의 온도를 5℃로하고, 오븐의 온도는 600℃, 권취 속도는 0.3 m/s로 증착한 박막을 X-선 회절분석을 한 결과가 그림 3이다. 그림 3(a)는 기지로 사용된 필름만을 X-선 회절 분석한 결과로 약 40% 정도가 결정화된 다결정질 PET로 판명되었으며, 26° 부근에

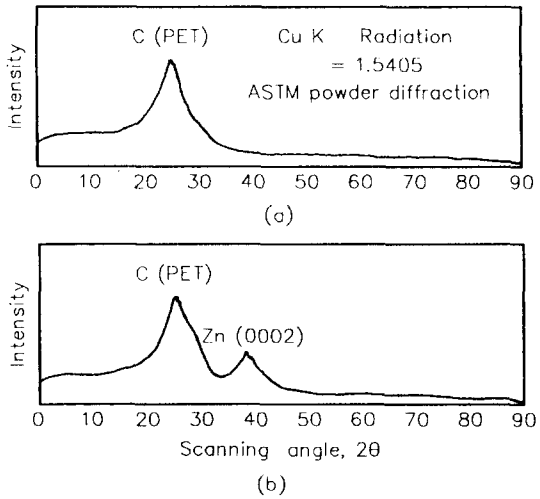

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of zinc film deposited on pet film (Target: Cu, Filter: Ni, Full Scal: 10 K CPS, Voltage: 30 kV, Current: 15 mA). (a) Substrate (PET), (b) Zinc-substrate (PET).

서 주피크가 나타났다. 그림 3(b)는 seed로 구리를 입힌 후 아연을 증착시킨 박막의 X-선 회절분석 결과이다. ASTM 조사 결과, $2\theta=36°$ 부근에서 나타난 주피크는 아연의 (0002)면으로 판명되었다.

X-선 회절 결과를 확인하기 위해 아연막을 투과전자 현미경으로 관찰한 결과를 사진 1에 나타냈다. 기판인 PET 위에 증착된 아연의 image가 사진 1(a)이며, 사진 1(b)는 아연의 image에 대한 SADP를 조사한 결과로 전형적인 hcp 구조의 pattern을 나타내고 있다. X-선 회절시험 및 TEM 관찰 결과로부터 증착된 아연은 증착시 basal plane인 (0001)면에 평행한 방향으로 우선 성장하는 것으로 확인되었으며, hcp 구조를 갖는 금속을 증착시켰을 때 대부분의 경우 (0001)면이 기판면과 평행하게 성장하는 것으로 알려져 있다[4]. 이는 아연박막 구조의 우선성장 방향과 배향성을 알기 위해 조사 보고된 X-ray rocking curve[5, 6]의 반치폭값과도 일치하고 있다.

3.2. 표면의 미세구조

증착박막의 표면 형상을 조사하기 위하여 주사 전자현미경으로 관찰한 결과를 사진 2에 나타냈다. 작업시 진공도는 5×10^{-3} torr이며, 아연 오븐의 온도는 600℃, 냉각드럼의 온도는 5℃, seed인 구리의 증발온도는

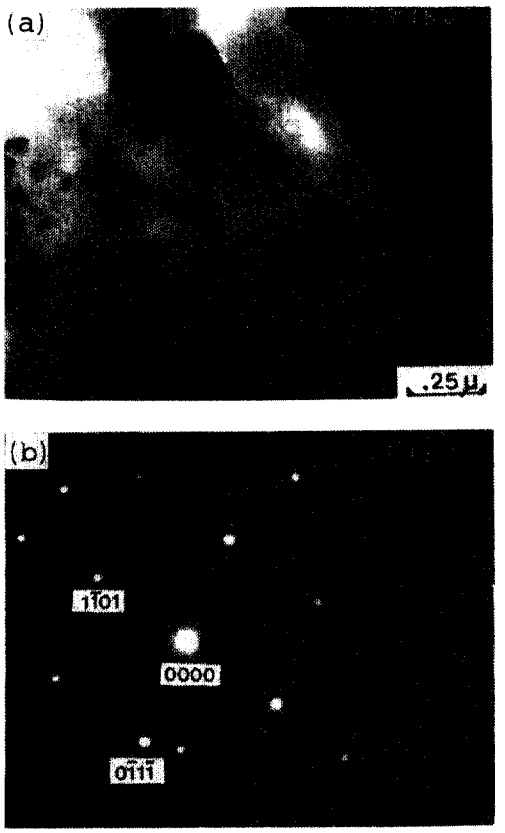

Photo 1. Transmission electron Micrograph of evaporated zinc on PET substrate (P: 5×10^{-3} torr, zinc oven: 873°K, cooling drum: 278°K), (a) evaporated zinc on PET (bright field image), (b) SADP of zinc phases (zone axis: 1011).

1300℃ 이다. 사진 2(a)는 기판인 PET 위에 구리만을 증착시켰을 때의 표면사진으로 sub-micron 입도의 미세한 클러스터가 형성되어 추후 아연 증착시 성장 핵으로 작용하는 것을 알 수 있었다. 사진 2(b)는 seed층 위에 아연을 증착시켰을 때 표면 형상이다. 앞서 보다 큰 입자 크기로 증착막이 형성되었으며 연속성은 우수하나 상당량의 미세 공극이 존재하며 필름 권취 방향으로 길게 입자가 성장하는 경향을 나타낸다. 입계면에 비하여 중심부위가 볼록하게 성장하는 주상형 조직의 보편적인 형태를 나타내나 아연이 비교적 무른 금속이며 기지가 플라스틱인 관계로 단면 SEM 관찰을 위한 시편 제작이 불가능하여 이를 확인하지는 못하였다.

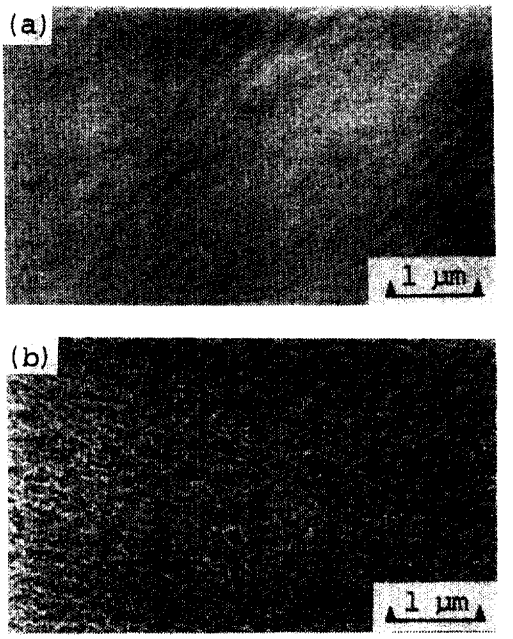

Photo 2. Scanning electron micrographs of seed and zinc film evaporated at 873°K (P: 5×10^{-3} torr, Cooling drum: 248°K). (a) seed only, (b) zinc on seed.

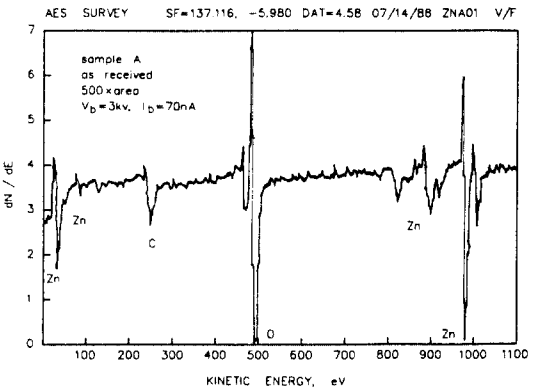

Fig. 4. AES point analysis of Zn coated film on PET substrate.

3.3. 깊이에 따른 원소 분포

증착층의 깊이에 따른 원소분포를 AES로 관찰한 결과를 그림 4 및 5에 나타냈다. 증착박막의 표면층에 존재하는 원소들을 알아보기 위해 표면을 AES point analysis한 것이 그림 4이다. 증착막 표면에서 아연,

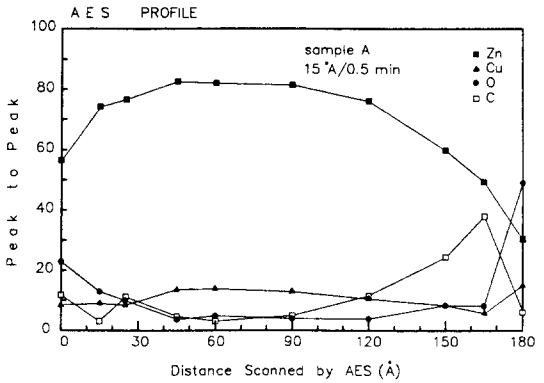

Fig. 5. Elemental depth profile for Zn on PET substrate after 200 Å sputtered.

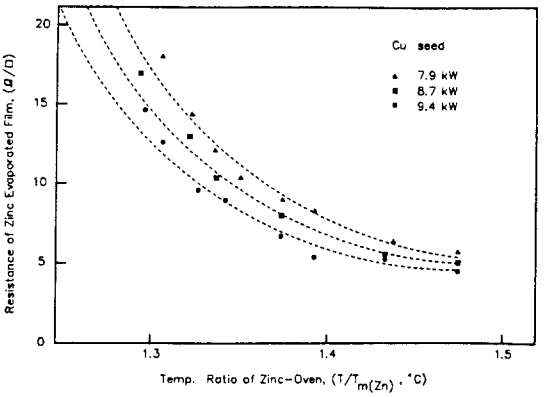

Fig. 6. Effect of zinc-oven temperature and power supplied to seed evaporator on the Zn-film resistance.

탄소, 산소 및 구리가 검출되었다. 표면에서 탄소의 검출은 아연 증착막이 대기중에 일부 이산화탄소와 결합하는 성질을 보여주는 것으로 마그네슘의 공기중 산화와 유사하게[7] 아연의 산화와 이산화탄소의 흡착과도 상호 연관관계가 있음을 보이는 결과로 추정된다. 그림 5는 표면 산화층의 영향을 줄이기 위해 표면에서 약 200 Å 정도 sputter하여 제거한 후 깊이에 따른 원소분포를 측정한 결과이다. 그림에서 X축은 박막의 깊이를 나타내고, Y축은 peak to peak로 증착막내에 존재하는 원소들의 상대적인 양을 나타내고 있다. 전체 박막 두께에 걸쳐 산소와 탄소가 아연과 함께 공존하는 것을 볼 수 있다. 증착박막은 대기노출시 수분 및 산소와 반응하여 확산된 ZnO층이 형성되어지고 있음을 보여주는데 산소의 농도는 박막의 깊이에 따라 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타내다가 기판이 PET 부근에서 다시 증가하였다. Seed로 사용한 구리는 전체 박막에 걸쳐 균일하게 분산분포되는 것으로 나타나고 있는 양상으로 보아 증착 후 n-type의 ZnO 산화피막의 결함을 따라 구리 이온(Cu^{++})이 확산함에 따른 결과로 보여진다[8, 9]. 또한, PET 부근에서 산소 및 탄소의 상대적인 양이 증가하는 것은 PET 표면의 요철에 의한 영향 외에도 150 cc/m^2 정도에 이르는 PET 자체의 산소 투과도와 0.4%에 이르는 흡습률에 기인하는 것으로 보여진다. 즉, 공기 및 수분이 기지인 PET층을 통하여 유입됨으로 인해 계면에서 산화막이 형성된 것으로 추정된다.

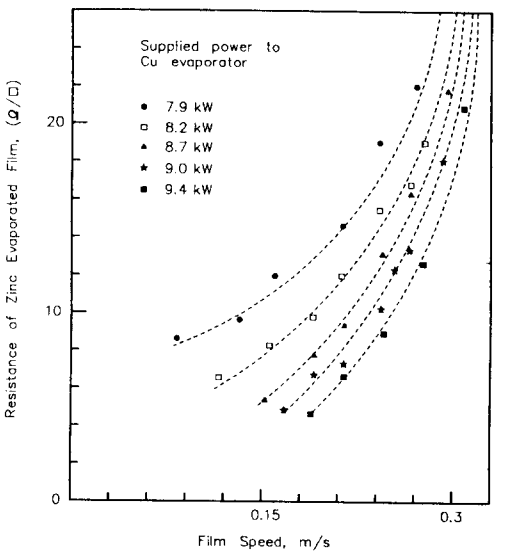

Fig. 7. Effect of film winding speed on the resistance of Zn-film.

3.4. 증착시 박막 저항의 변화

아연 증착시 연속적으로 박막저항을 측정하여 증착층의 두께를 조절하였다. 박막저항의 측정시 measuring roll의 재질은 황동을, 전기적인 접촉부위는 베릴륨 동판을 각각 사용하였다. 증착시 챔버내의 진공도를 5×10^{-3} torr 정도로 고정하고, 아연 오븐의 온도, 권취속도, seed 가열용 boat에 인가되는 전류 등을 변화시켰다. 그림 6은 필름 권취 속도를 0.18 m

/s로 고정하고 아연 오븐의 온도 및 구리 증발용 Mo보트에 인가되는 전력의 변화에 따른 박막의 저항을 측정한 결과이다. Seed인 구리의 가열시 온도의 추정은 가능하나 직접적인 측정이 불가능하여 인가된 전력을 기준으로 비교하였다. 아연 오븐의 온도가 1.4 T_m(588℃) 이상에서는 Mo보트에 인가되는 전력량에 의한 영향은 별로 없으며 5 Ω/□ 정도로 거의 일정한 박막 저항을 나타내고 있다. 아연 오븐의 온도가 낮아질수록 박막의 저항이 지수함수적으로 증가하는 경향을 보이는데 이는 증기압이 온도에 지수 함수적으로 비례하는 경향에 따른 것으로 해석된다. Mo보트에 인가되는 전력이 클수록 저항이 감소되는 경향은 초기 구리의 증발량이 많을수록 더 많은 seed site가 형성됨에 따라 아연 증착층이 치밀화되어 부착력이 우수하고 저항이 낮은 증착막을 형성하는 것으로 나타났다. 권취 속도 변화에 따른 증착시 박막저항의 측정결과를 그림 7에 나타내었다. 권취 속도의 증가에 따라 박막의 저항은 지수함수의 형태로 급격하게 증가하는 경향을 보이고 있다. 앞서 구리 증발오븐에 인가되는 전력량이 클수록 저항이 현저하게 낮아지는 경향과 동일하게 권취속도의 증가에 따라 PET상에 형성된 핵의 수 혹은 seed층의 밀도가 감소하여 아연의 초기 증착률이 낮아지게 되어 박막의 조밀화가 이루어지지 못함을 알 수 있다. 금속 박막의 저항이 두께의 제곱에 반비례하는 경향과 더불어 권취 속도 증가에 따라 아연의 부착량도 자연히 감소하므로 전체적으로 권취 속도에 따라 박막저항은 더욱 증가하게 된다.

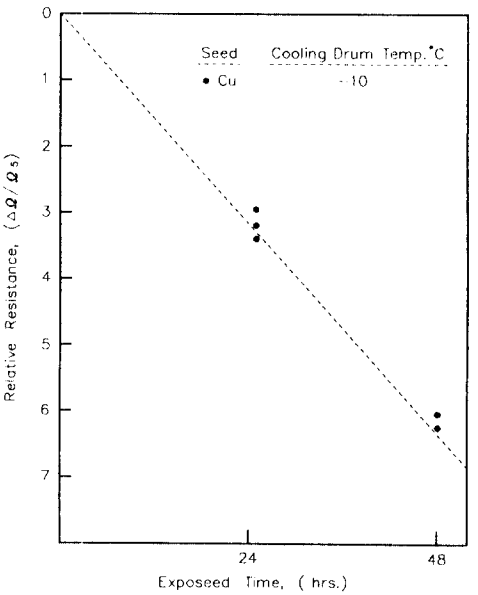

Fig. 8. Change of relative resistance with the exposed time (23℃, relative Humidity: 100%).

증착 속도 즉, PET 필름의 권취속도가 0.1 m/sec 이하에서는 기판에서 받는 방사열량이 냉각드럼이 흡수하는 열량보다 커짐에 따라 PET가 연화되어 실험이 불가능하였다.

3.5. 증착막의 산화특성

아연증착 박막을 상온 100% 상대습도 대기 조건에 노출시 부식 양상을 광학 현미경으로 관찰한 결과가 사진 3이다. 앞서 논의된 균일한 표면 산화[10] 외에 국부적으로 핀홀이 형성되는 형태로 부식이 일어나고 있다. 이는 아연 증착시 형성된 입계면의 공극에서 우선 산화가 진행됨에 따라 핀홀 형태의 부식이 일어난 결과로 보인다. 특히, 사진상 검게 보여지는 핀

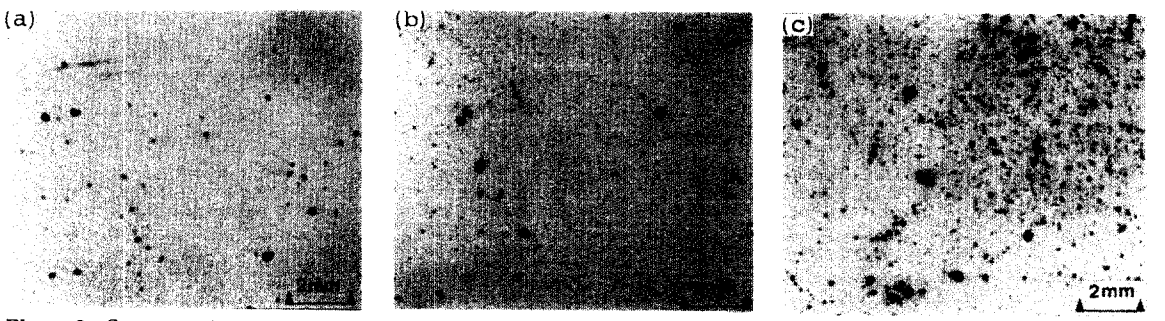

Photo 3. Contact prints of corroded zinc film under 100% relative humidity, at 23℃ (Cu seed). (a) 24 hrs after, (b) 48 hrs after, (c) 72 hrs after.

홀이 형성된 지점에는 부식 산물인 산화물이 잔류하지 않고 소멸되는 양상을 보이고 있으며 부식이 진전됨에 따라 단위 면적당 핀홀의 갯수 및 크기는 급격히 증가하는 형태로 진행되고 있다.

그림 8은 사진 3에 나타낸 부식된 필름의 박막저항을 측정한 결과이다. 박막의 제작시 초기 저항은 모두 5 Ω/□이 되도록 제작하였다. 박막의 저항이 습기에 노출된 시간에 비례하여 직선적으로 증가하며 48시간 노출 후에는 30 Ω/□을 나타내었다. 이는 수분에 노출시 지속적인 산화가 일어남에 따른 결과로 전체적으로 산화층이 산소 및 수분의 차단층으로 작용하지 못하여 금속층이 시간에 비례하여 파괴되고 있음을 보여준다. 즉, 부착력이 불량하고 다공성 부식층이 형성됨에 따라 계속적으로 새로운 표면이 대기에 노출되는 non-protective uniform attack의 일반적인 형태를 보이고 있다.

4. 결 론

PET(polyester) 위에 아연을 연속적으로 진공 증착시킨 필름 커패시터 박막의 결정구조, 미세조직 및 산화특성을 조사한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 아연 증착 박막을 X-선 회절분석을 한 결과, $2\theta=36°$에서 아연의 (0002)면이 주피크로 나타났으며, 투과 전자현미경 관찰 결과 hcp 구조로 증착시 basal plane인 (0001)면에 평행한 방향으로 우선 성장한다.

2. PET 위에 증착한 구리는 미세한 클러스터 형태를 지니며 아연의 성장핵으로 작용한다. 구리 seed층 위에 증착된 아연은 필름 권취 방향으로 길게 연신된 주상형 조직으로 성장한다.

3. AES 분석 결과 표면에서 아연, 탄소, 산소 및 구리가 검출되었다. 깊이에 따른 원소분포 측정 결과, 산화층이 확산된 형태로 깊이에 따라 감소하다가 PET 부근에서 다시 산소가 증가하였다. Seed인 구리는 전체 박막에 걸쳐 균일하게 확산되는 것으로 나타났다.

4. 아연 오븐의 온도에 따라 저항은 지수함수적으로 감소하나 온도 1.4 T_m(588℃) 이상에서 5 Ω/□ 정도의 일정한 저항값을 나타낸다. 박막저항은 권취속도에 따라 지수함수의 형태로 급격하게 증가하는 경향을 보인다.

5. 아연증착 박막의 부식은 균일한 표면 산화외에 국부적으로 핀홀이 형성되는 형태로 진행된다. 이는 증착시 형성된 입계면의 공극에서 우선 산화가 진행됨에 따른 결과로 보인다.

참고문헌

1. D. G. Shaw, S. W. Cichanowski and A. Yializis, *IEEE Trans. on Electric Insulation* **EI-16**(5), 399 (1981).
2. ユソバーテシク **14**(14), 449 (1986).
3. 增田次郎, 紙パルプ 技術タイムス **12**, 269 (1983).
4. W. N. Unertl and H. V. Trapliyal, *J. Vac. Sci. & Technol.* **12**(1), Jan./Feb. (1975).
5. B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (2ed, 1978), p. 277.
6. 垂直磁氣記錄媒體の關する研究, 大内 一弘 (1984).
7. E. Longo, and V. C. Pandolfelli, *High Tech Ceramics*, (Elsevier Sci., Publishers, 1987), p. 399.
8. H. Hieber, *Thin Solid Films*, **37**, 335 (1976).
9. P. M. Hall, N. T. Panovsis and P. R. Menzel, *IEEE Trans. Parts. HYBRIDS, PACKS* **11**(1975) p. 202.
10. L. Chan and G. L. Griffin, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**(3), 1613 (1985).