

SPT-type Plasma 발생장치를 이용한 폴리이미드의 표면개질과 접착력의 관계

(Surface Modification of Polyimide by Stationary Plasma thruster-type Plasma Source : Correlations with Adhesion)

박종용*, Yu. A. Ermakov, 변동진*, 최원국
한국과학기술연구원 박막재료연구센터, 고려대학교 재료공학*

Abstract

Low Energy High flux Plasma Source인 Stationary Plasma thruster (SPT)를 이용하여 폴리이미드의 표면개질 후 접촉각과 표면에너지의 변화를 조사하고 접착력과 관계를 조사하였다. 이온에너지는 180 eV - 200 eV, 이온전류 밀도는 수백 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 이온선량은 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 부터 $10 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 로 Ar, N₂, O₂를 이온 주입시켰다. 표면 처리된 폴리이미드에 대한 접촉각 변화는 dual contact anglemeter로 증류수와 에틸렌글리콜을 이용하여 측정하였고, 표면에너지의 변화량을 구하였다. 접촉각의 변화는 아르곤 이온의 경우는 최저 35°, 질소와 산소의 경우 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 에서 각각 14°, 10° 정도의 접촉각을 보였으며, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 이상에서는 측정하기 불가능하였다. 산소 이온빔으로 처리된 PI의 표면을 x-ray photoelectron spectroscopy를 통하여 측정하여본 결과, 친수성기가 많이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 접촉각 측정으로부터 PI의 표면에너지는 42.1 mN/m에서 아르곤 이온빔의 처리 시 65.2 mN/m로 산소 이온빔의 처리 시 81.2 mN/m로 각각 1.5배, 1.9배 정도 증대하였다. 산소 이온빔으로 처리된 PI 표면위에 스퍼터링으로 300 nm 정도의 clad layer 형성 후 20 μm 정도의 구리 전기 도금막을 형성하여, peel 강도를 측정한 결과 0.79 kg/cm의 강도를 얻을 수 있었다.

1. Introduction

Polyimide (PI)는 고온 특성, 유전 특성, 화학적 안정성등으로 인하여 multilevel logic 반도체 재료 및 인쇄회로 기판 재료로 많이 사용되고 있다. 최근 휴대폰, 디지털 캠코더/사진기, 야나 driver, 자동차 엔진 콘트롤러, 잉크젯 프린터, LCD display module등에서의 COF (Chip of Flex), TCP(tape carrier package) 연성회로 기판에 대한 수요가 늘어남에 따라 flexible copper clad laminate (FCCL)에 대한 생산 수요가 늘어나고 있으며, 특히 무접착체 2층 FCCL에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. PI의 패키징 및 FPC등에의 응용에 있어서 가장 중요한 것은 다른 금속과의 접착력을 증대 시키는 것으로 그동안 전자, 플라즈마, 이온빔 처리등의 여러 가지 표면 개질을 통하여 금속 특히 Cu와의 접착력 증대에 대한 많은 연구가 진행되었다[1-3]. 그 중 계면 산화 자유 에너지(ΔG)의 값이, Mn, Cr, Ni, V, Sn, Al, Ti, V등의 금속에 대하여는 좋은 접착력을 보이나, Ag, Cu 등에 대하여는 낮은 접착력을 보인다고 알려져 있다[4]. 대부분의 경우 PMMA-ODA 형태의 PI인 경우 PMMA쪽의 imide그룹중에 속한 carbonly 산소(C=O)에 금속으로 부터 전자가 이동하여 금속-유기 결합의 형태로 이루어지거나 Ti의 경우 Ti-C와 같은 carbide 결합도 결합력 증대의 원인으로 알려지고 있다[5]. Cu 경우도 역시 PI내의 산소와의 결합을 통하여 접착력을 증대시킬 수 있다고 알려지고 있고[6,7], 최근 ion assisted reaction (IAR) 과 같은 방식으로 표면에 친수성기인 C=O 결합을 생성하여 금속과의 접착력이 증대하는 결과를 제시하였으나[8-9], IAR에 사용되었던 이온빔의 경우 대개 cold-hollow cathode의 gridded ion source로서 두 가지 문

제점을 가지고 있었다. 주로 사용하는 에너지가 1 keV로 저에너지 영역이었으나, 수 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도의 이온전류 밀도를 가지고 있어서 친수성을 보이는 표면 개질을 위하여는 1 분여 정도의 시간이 필요하여 고분자 기판으로 web process에는 생산성이 없었다. 본 연구에서는 keV영역 에너지를 100-200 eV 정도의 저에너지로 낮춤과 동시에 이온전류 밀도를 수백 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도로 증대할 수 있는 stationary plasma thruster를 사용하여 그 친수성을 증대하고, 생산 적합성을 알아보았다.

2. Experimental

시료는 PI (Kapton)를 사용하여 시편의 크기를 20mm x 20mm로 하여 아르곤, 질소, 산소이온을 상온에서 주입시켰으며, 이 때 이온 에너지는 180 eV - 200 eV, 이온전류 밀도는 수백 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 이온의 선량은 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 부터 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 로 변화시키면서 실험하였으며 이때 이온의 선량은 Faraday cup을 통하여 picoammeter로 전류 값을 측정하여 구하였다. 이때 SPT와 Faraday cup간의 간격은 15 cm이다. 이온 주입 후 Dual Contact angle meter로 증류수와 에틸렌글리콜 용액을 이용하여 각기 다른 3 point의 접촉각의 변화량을 조사하여 평균값을 구하였다. 이렇게 측정된 접촉각을 통하여 표면에너지를 컴퓨터 프로그램을 통하여 계산하였다. 표면의 화학적 변화를 알아보기 위해서 X-ray photoelectron spectroscopy 사용하였다.

시편의 크기를 10mmx100mm로 제작한 후 산소 이온빔으로 처리된 PI표면에 D·C magnetron Sputter를 이용하여 300 nm 정도 두께의 clad layer 형성 후 20 μm 정도의 구리 전기 도금 막을 형성하여 peel test를 실시하였다.

3. Results and Discussion

그림 1은 이온의 선량은 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 부터 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 로 변화시켜 가면서 측정한 조사된 표면의 접촉각이다. Ar 이온의 조사시 초기 접촉각 80°에서 약 35°까지 감소하였고 이온선량의 증대에 따라 그 이하로 낮아지지 않았다. 한편 질소 이온빔의 경우 이온 선량이 증대 함에 따라 Ar 이온의 경우보다 훨씬 낮은 접촉각을 보이다가, $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 에서는 거의 2° 미만으로 정확히 측정할 수 없었다. 산소 이온빔의 경우 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 에서는 28° 정도로 급격히 감소하다가 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 에서는 2° 미만으로 정확히 측정할 수 없었다. 이 때 에틸렌 글리콜을 사용하여 표면에너지의 변화를 보면 초기 처리하지 않은 PI의 42.1 mN/m에서, 아르곤, 질소, 산소의 경우 최대값이 65.2 mN/m, 81.2 mN/m 으로 산소 이온 빔을 이용한 경우 약 1.98배 까지 증가하는 우수한 특성을 보였다. 한편 산소 이온빔의 경우 이온 flux를 $245 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 $450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도로 두 배 증가시킨 후 접촉각의 변화를 보면 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 에서 8°도 미만의 작은 값을 보이기 시작하고 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 에서부터 2-4° 정도의 작은 값을 보이기 시작하여, 같은 에너지에서도 이온 전류밀도 에 대한 의존성을 보여주고 있다. 이때 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 이온 선량의 조사시간은 단지 2초 내로 기존의 keV를 사용한 IAR의 경우에 비하여 훨씬 향상된 접촉각 특성 및 처리시간을 보여 우수한 결과로 여겨진다. 또한 산소 가스분위기에서 Ar 이온 조사를 이용한 IAR에 비하여 다만 산소 이온빔만을 사용하여 접촉각을 낮출 수 있어서 훨씬 간단한 공정이란 장점을 보이고 있다.

그림 2는 산소 빔으로 처리하기전과 한 후의 C1s, O1s, N1s core-level x-ray photoelectron spectroscopy spectra이다.

그림 2(a)에서 보는 바와 같이 C1s의 경우 산소 이온빔 조사후 288.8 eV정도에 존재하는 C=O bonding과 관련한 peak이감소하고 286 eV 근처의 C-O-C 관련 peak의 크기가 증대하는 것을 알 수 있고 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 에서는 다시 bare 상태와 비슷한 양상을 보여주고 있다. N1s의 경우 401 eV 성분만의 bonding 만이 관찰되었으나 산소 이온 처리후 낮은 결합에너지 쪽에서 C-N-C와 관계

된 bonding들에 의한 peak 이 관찰되었다. O1s의 경우 산소 이온선량이 증가함에 따라 533 eV 근처의 C-O-C peak 보다는 낮은 에너지쪽의 C=O bonding과 관계있는 peak intensity의 증가가 관측되었다.

한편 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 아르곤과 산소 이온빔으로 처리한 PI 표면에 in-situ로 DC magnetron sputtering에 의해 Cu(300 nm)을 증착한 후 peel test를 위하여 20 μm 의 Cu layer를 전기 도금한 후 peel strength를 측정하여 본 결과 Ar으로 처리한 시료의 경우 0.2 kg/cm, 산소 이온빔으로 처리한 경우 0.79 kg/cm로 4배 이상 peel strength가 증가된 우수한 접착 특성을 보였다.

3. Conclusion

고이온 밀도 저에너지 stationary plasma thruster를 이용하여 PI를 이온전류 밀도 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 아르곤, 질소, 산소 이온빔을 이용하여 여러 가지 이온선량으로 조사한 경우, 산소 이온빔의 경우 산소 이온빔을 이용한 경우가 가장 낮은 접착각을 보였으며, $2 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 이상에서 2° 미만의 접착각을 보이는 우수한 특성을 보였다. 산소이온 전류 밀도를 2배 정도 증가시키면 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 에서부터 2-4° 미만의 접착각을 보이기 시작하였고 그 처리 시간이 약 2 초 미만으로 우수한 생산성을 가지고 있음을 확인 하였다. 기존의 keV 정도의 에너지를 이용하였던 ion assisted reaction 비하여 짧은 처리시간과 더 낮은 접착각의 형성 및 산소 이온빔만을 사용하는 우수한 특성을 보이는 표면 처리 공정을 개발하였다.

참고문헌

- [1] J.L. Jordan, P.N. Sanda, J.F. Morar, C.A. Kovac, F.J. Himself and R.A. Pollak, J. Vac. Sci. Technol. A4, 1046 (1986).
- [2] R.H. Hansen and H. Schonhorn, J. Polym. Sci. B4, 203 (1966).
- [3] P. Bodo and J.E. Sundgren, J. Vac. Sci. Technol. A6, 2396 (1988).
- [4] N.J. Chou and C.H. Tang, J. Vac. Sci. Technol. A2, 751 (1984).
- [5] F.S. Ohuchi and S.C. Freilich, J. Vac. Sci. Technol. A4, 1039 (1986).
- [6] A.J. Pertsin and Yu.M. Pashunin, Appl. Surf. Sci. 47, 115 (1991).
- [7] A.M. Ektessabi and S. Hakamata, Thin Solid Films 377-378, 621 (2000).
- [8] W.K. Choi, S.K. Koh, and H.J. Jung, J. Vac. Sci. Technol. A14, 2366(1996).
- [9] S.K. Koh, S.K. Song, W.K. Choi, H.J. Jung, and S.N. Han, J. Mater. Res. 10, 2390 (1995).

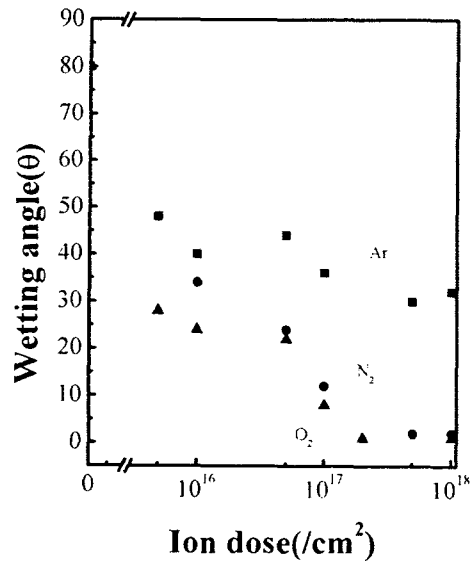


그림 1. SPT를 사용하여 여러 가지 아르곤, 질소, 산소 이온 ion doses 조사시 PI의 접촉각 변화

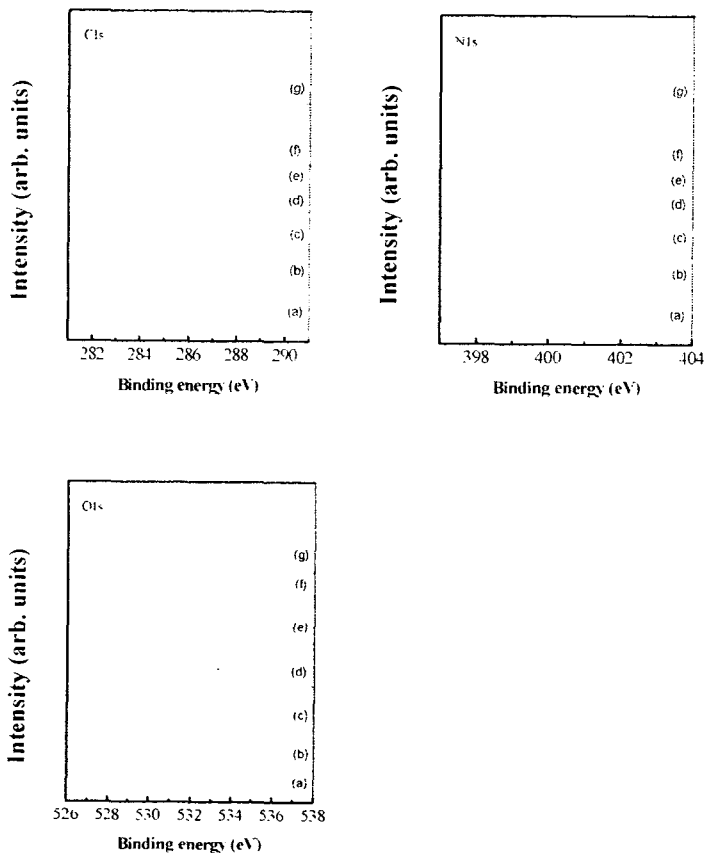


그림 2. 산소 이온빔으로 처리한 PI 표면의 XPS spectra (a) C1s, (b) N1s, (c) O1s
 (각 spectrum에서 (a) bare PI, (b) $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, (c) $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, (d) $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, (e) $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$,
 (f) $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, (g) $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$)