



## 습식 표면개질 처리된 폴리이미드 필름 표면의 특성에 관한 연구

구석본\*, 이흥기

한국생산기술연구원

### A Study on Characteristics of Surface Modified Polyimide Film by Wet Process

S. B. Koo\*, H. K. Lee

Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, Korea

(Received April 3 2006 ; accepted August 27 2006)

#### Abstract

Metallized Polyimide films are extensively used as base materials in microelectronics, optical and automotive applications. However it is difficult to deposit metals on those because of their structural stabilities. In this work, polyimide films are modified by a wet process with alkaline metal hydroxide and additives to introduce functional groups. The surface molecular structures of polyimide are investigated using X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), fourier transform infrared reflection spectroscopy(FTIR-ATR), atomic force microscopic(AFM). XPS spectra and FTIR spectra show that the surface structure of polyimide is converted into potassium polyamate. AFM image and AFM cross-sectional analyses reveal the increased roughness on the modified surface of polyimide films. As a result, it is shown that the adhesion strength between polyimide surface and electroless nickel layer is increased by the nano-anchoring effect.

*Keywords: Polyimide film, Surface modification, Electroless metal deposit, Functional group, Micro-anchoring*

## 1. 서 론

폴리이미드 필름은 우수한 열적안정성, 기계적 강도, 내화학적 및 낮은 유전율로 전자부품의 유전체, packaging 소재로 각광받고 있는 고분자 재료로 현재 FPC 분야에 적용이 확대되고 있는 추세에 있다. 그러나 폴리이미드는 안정한 소수성 표면에 금속이온을 흡착할 수 있는 작용기의 도입이 매우 어려운 물질로서 표면 금속화처리시 접착력이 매우 낮은 것으로 알려져 있다. 이러한 점을 개선하기 위해 폴리이미드의 표면개질처리를 통한 작용기의 도입에 관한 연구들이 그동안 집중적으로 수행되어 왔다<sup>1,2)</sup>. 폴리이미드의 표면개질처리 방법으로는 플라즈마 처리<sup>3)</sup>, 이온빔 처리<sup>4)</sup>, 암모니아 처리<sup>5)</sup> 등의 건식방법과 KOH<sup>6)</sup>, NaOH, 아민 수용액<sup>7)</sup> 등에 의한 습식처리 방법 등이 소개되어져 있다. 습식표면

처리에 의한 폴리이미드 필름의 금속화처리는 단순한 공정 및 설비, 높은 생산성과 균일한 금속피막층 형성 등의 장점이 있으나, 표면개질처리의 재현성이 까다롭고, 금속 접착층과 폴리머 표면과의 낮은 밀착성 등 물성특성이 시장요구 조건에 부합되지 않아 제품 적용에는 아직까지 많은 문제점을 내포하고 있다.

최근, 폴리이미드 필름 표면에 직접 구리층을 형성함으로써 동두께 조절이 용이하여 향후 초미세 회로패턴에 대응이 가능한 방법에 대한 연구가 진행되고 있으며, 특히 폴리이미드 필름과 구리피막층간의 결합력 강화에 대한 연구가 수행되고 있다<sup>8)</sup>.

폴리이미드는 NaOH, KOH, NR<sub>4</sub>OH(R=H, CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 등 알칼리용액에 의해 이미드 관능기들이 반응하여 이미드환이 개환되어 아미드 또는 카르복실염으로 변화한다. 이는 그림 1에서와 같이 KOH에 의해 폴리이미드가 Potassium, polyamate로 변화하며 산처리에 따라 Polyamic Acid로 변하는 것으로

\*Corresponding author. E-mail : demon71@kitech.re.kr

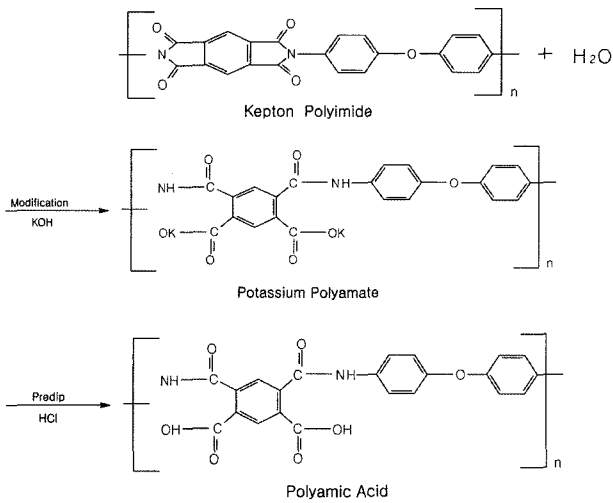


Fig. 1. Surface modification of PMDA/ODA.

알려져 있다. 따라서 본 연구에서도 알카리 수용액을 통해 폴리이미드의 표면개질과 개질된 표면에 전도성 물질을 부여하는 방법을 통해 습식표면개질 조건을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험방법

실험에 사용한 폴리이미드 필름으로는 pyromellitic dianhydride/oxydianiline(PMDA/ODA)을 단량체로 한 듀폰사의 Kapton H 25 μm 필름을 사용하였다. 폴리이미드의 표면개질은 5×5 cm 크기의 필름을 알칼리금속수산화물, 아민류 및 기타 첨가제를 합성액에서 1분 처리하였다. 폴리이미드의 표면개질은 탈지, 수세, 에칭, 수세, 촉매처리, 활성화처리 공정을 거쳤으며, 탈지는 탈지용액을 이용 초음파 처리하여 표면의 유기물 및 기타 잔재물을 제거하였다. 에칭에 따른 폴리이미드 표면의 특성 파악을 위해 XPS(Multilab 2000, Thermo VG Scientific), FT-IR(Spectrum one systems, Perkin Elmer), AFM(Nano-R, Pacific nanotechnology Inc.)을 사용하여

각 단위공정별 폴리이미드 표면의 변화를 분석하였다. XPS 스펙트럼은 Mg K<sub>α</sub> X-ray Source를 이용하여 결합에너지 0~1100 eV에서 1 eV 간격으로 Pre-scan하여 얻은 결과를 바탕으로 pass energy 50 eV, step size 0.01 eV로 각 원소별 스펙트럼을 얻었다. 폴리이미드 필름의 표면개질 전후의 표면변화를 살펴보기위해 FTIR-ATR을 이용하여 입사각 88°로 2000~1000 cm<sup>-1</sup> 범위, 분해능 1 cm<sup>-1</sup>로 하여 측정하였으며, AFM 이미지 크기는 3×3 μm로 Non-contact mode를 이용하여 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 Zeta 전위

폴리이미드 표면의 알칼리용액 처리에 따른 표면 제타전위를 측정하여 그림 2에 나타내었다. 알칼리용액 KOH 5 mol/l 단독으로 사용했을 때와 ethylenediamines(EDA)를 첨가하여 처리한 후 표면 변화를 살펴보았으며, pH 변화에 따른 폴리이미드 표면의 제타전위도 동시에 측정하여 비교하여 보았다.

초기 폴리이미드 표면은 약 -10~-15 mV 정도의 제타전위를 나타내고 있으나 알카리 용액 처리에 따라 표면의 제타전위는 1분 내외에서 -50~-55 mV로 급격히 떨어진 후 다시 증가하는 것으로 나타났다. KOH 단독 1분 처리시 약 -50 mV, EDA를 첨가한 경우 20~40초 처리시 -55 mV로 감소한 후 각각 다시 그 값은 증가하였다.

pH 변화에 따른 폴리이미드 표면의 제타전위를 살펴보면 pH 10 이상에서 제타전위가 급격히 떨어지는 것을 볼수 있으며, pH 3 이하에서 표면 제타전위가 (+) 값을 갖는 것으로 나타났다. 이는 폴리이미드 표면의 표면개질은 알카리 수용액에서 가능함을 보여주며 특히 KOH 단독 처리보다 금속이온과의 반응이 용이한 작용기에 변화를 줄 수 있는 첨가제를 사용했을 경우 더 효과가 있는 것으로 판

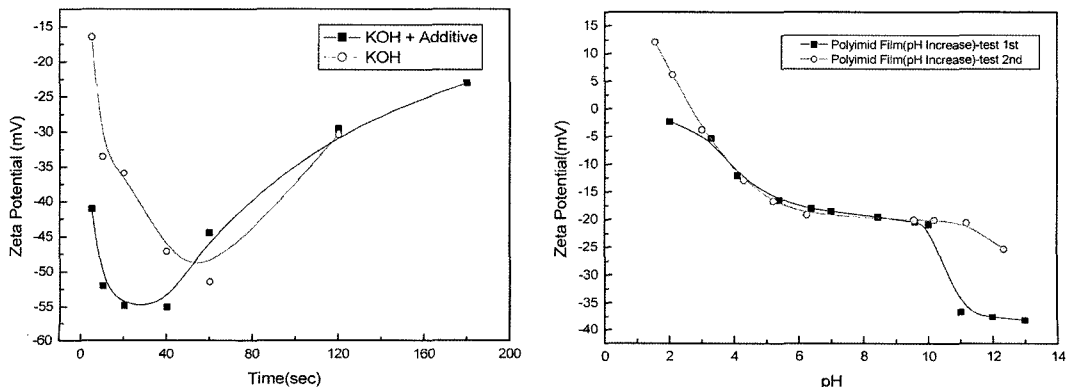


Fig. 2. Change of zeta potential on polyimide film surface.

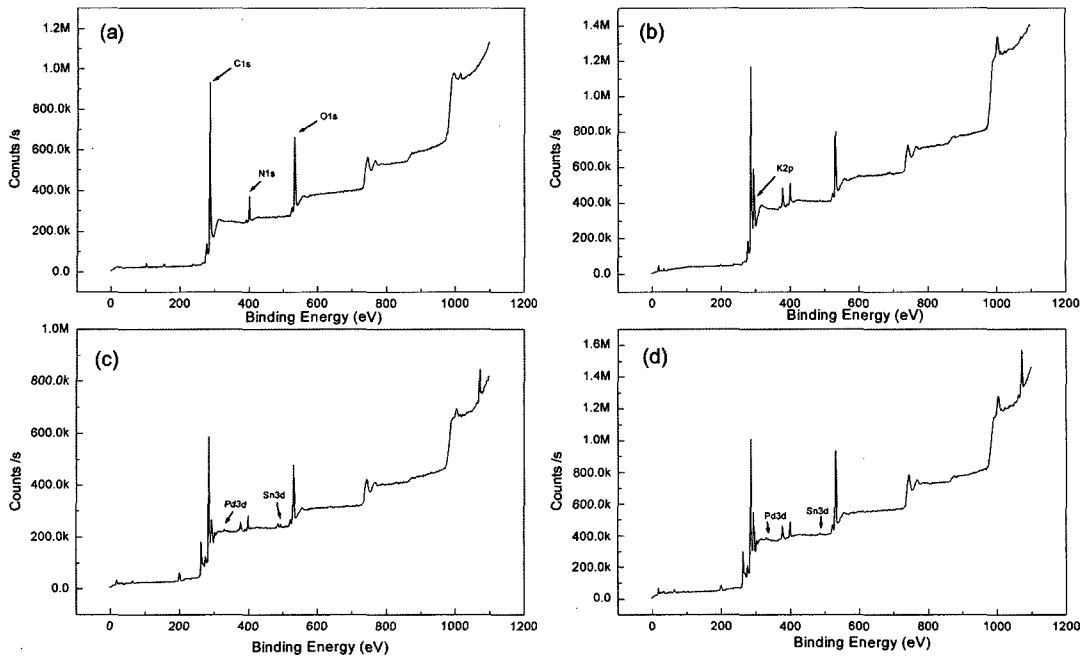


Fig. 3. XPS spectra of polyimide surface (a) virgin, (b) modified with potassium hydroxide, (c) catalyze treatment, (d) accelerate treatment.

단된다. 폴리이미드 표면에 Pd-Sn 콜로이드 촉매처리 시 폴리이미드 표면과 콜로이드간의 전기적 반발력을 제어하는 공정으로 pH 3 이하의 처리공정이 수반되어야 할 것으로 판단된다.

3.2 XPS 분석결과

폴리이미드 필름상의 접합층 형성을 위한 표면개질 및 촉매처리 공정 전후의 표면변화를 XPS 스펙트럼 분석을 통해 살펴보았다. 그림 3에 각 공정별 폴리이미드 표면의 스펙트럼을 나타내었다. 실험에 사용한 (a) Kepton H 폴리이미드 필름에서는 C1s, N1s, O1s의 피크가 나타났으나, (b) 알칼리금속 수산화물에 의한 표면개질 후 표면구조가 potassium polyamate로 변화하여 K2p 피크가 나타났다. 또한 (c), (d) 촉매 및 활성화공정을 거치면서 폴리이미드 표면에 Sn3d와 Pd3d가 흡착되어 있는 것으로 나타났다.

표 1에는 폴리이미드 필름의 표면개질 전·후의 Carbon과 Oxygen을 구성하고 있는 결합구조의 상대적인 비율을 나타내었으며, 그림 4-6에는 각

용기(Functional group)의 스펙트럼 변화를 나타내었다. 그림 4(a)의 폴리이미드 표면에는 결합에너지 284.5 eV에서 C1s만이 나타났으나, (b)KOH 처리에 의해 결합에너지 293 eV에서 K2p가 나타났다. 그림 5의 C1s의 결합구조를 변화를 살펴보면 C-C/C-H는 76.09%에서 82.14%로 증가하였으며, C-N와 C=O가 9.57%와 14.11%에서 8.73%와 9.12%로 감소하였다. 그림 6의 O1s peak 변화를 보면 표면개질 전·후 Carbonyle Oxygen(C=O) 91.01%에서

Table 1. Functional group of the virgin and modified polyimide surface (unit : %)

Item	C1s			O1s	
	C-C/C-H	C-N	C=O	C=O	C-O
Virgin	76.09	9.57	14.11	91.01	8.99
Modified	82.14	8.73	9.12	76.62	23.88

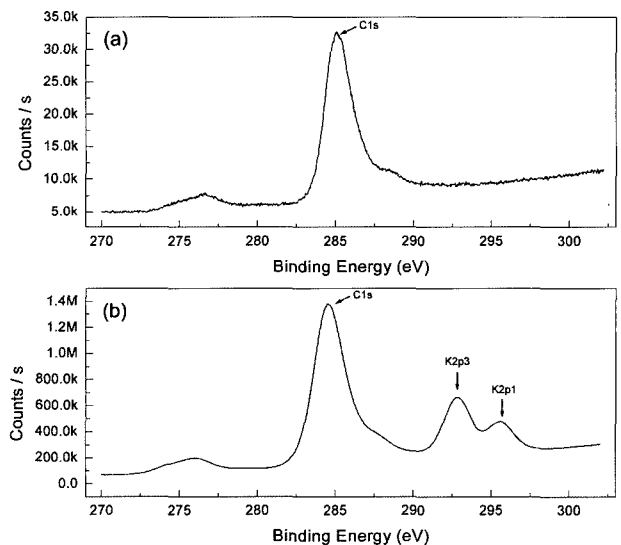


Fig. 4. C1s and K2p core level spectra of a polyimide surface (a) virgin, (b) modified with potassium hydroxide.

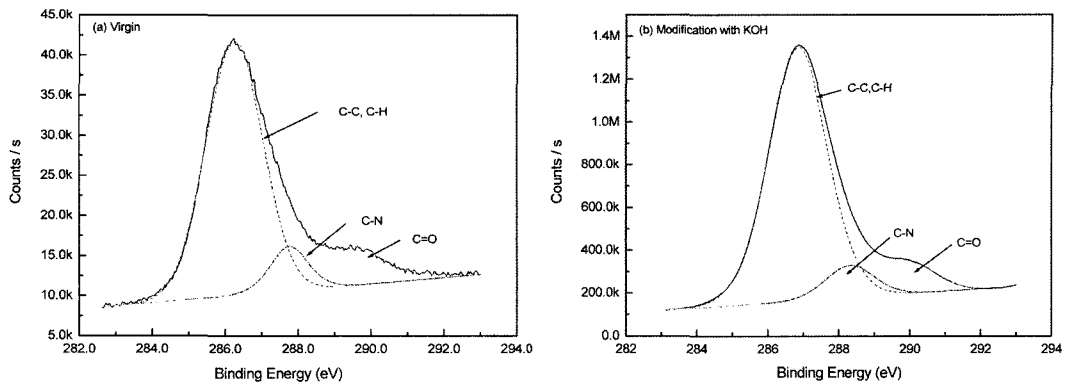


Fig. 5. C1s XPS core level spectra of a polyimide surface (a) virgin, (b) modified with KOH.

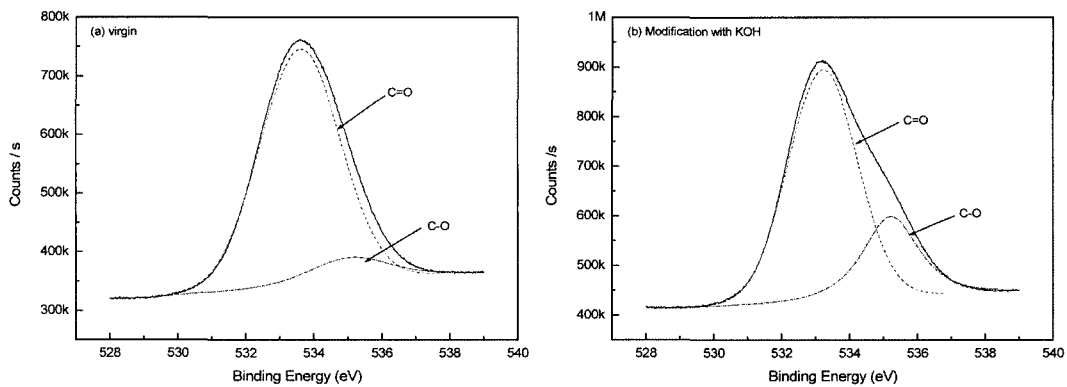


Fig. 6. O1s XPS core level spectra of a polyimide surface (a) virgin, (b) modified with KOH.

76.62%로 감소하였으며, Ether(또는 Carboxylate) Oxygen이 8.99%에서 23.88%로 증가하였다.

본 연구에 사용된 듀퐁사의 Kapton H 폴리이미드 필름은 PMDA/ODA 구조로서 KOH 처리에 의해 일반적으로 potassium polyamate 구조로 변화고 산처리에 의해 Polyamic Acid로 구조가 변하는 것으로 알려져 있다<sup>9-12</sup>. 이러한 연구결과와 유사하게 본 연구에서도 폴리이미드 표면이 KOH와의 반응에 의해 Imide structure가 개환되어 Amide structure

를 가진 potassium polyamate로 구조가 바뀐 것으로 판단된다. 따라서 알칼리 용액의 산화반응에 의해 폴리이미드 표면은 높은 농도의 -CO, -COOH, -COH 그룹을 가진 친수성 표면으로 전환하게 된다.

그림 7과 8에는 촉매공정과 활성화공정 전후의 폴리이미드 표면에 흡착된 촉매의 변화를 나타내었다. 그림 7과 8의 (a)에서 Pd3d와 Sn3d가 peak가 나타났으나 (b)에서는 Pd3d는 그대로 존재하지만, Sn3d는 거의 나타나지 않았다. 이는 PdCl<sub>2</sub>-SnCl<sub>2</sub>-Cl<sub>n</sub>

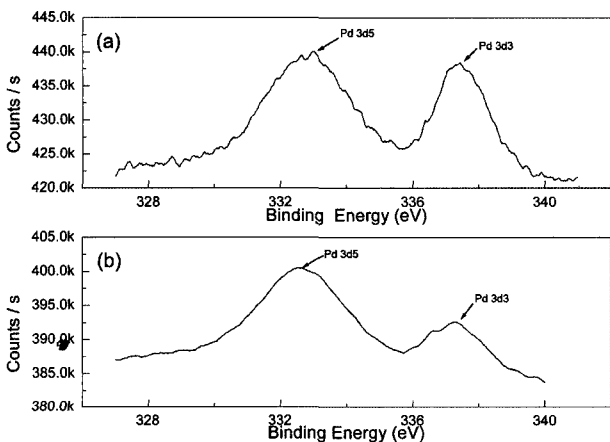


Fig. 7. Pd3d core level spectra of polyimide surface with (a) catalyst treatment, (b) accelerate treatment.

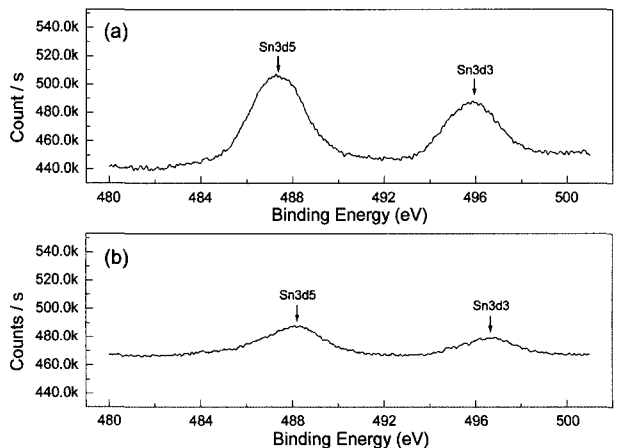


Fig. 8. Sn3d core level spectra of polyimide surface with (a) catalyst treatment, (b) accelerate treatment.

Table 2. Element content of polyimide surface after catalyst treatment

Element	C	O	N	Pd	Cl	K	Na
Content (%)	67.43	16.16	5.02	0.11	1.78	6.25	3.24

중합액으로 이루어진 촉매 용액내에서 KOH 처리에 의해 표면 개질된 폴리이미드 표면에  $\text{Pd}^{2+}$ - $\text{Sn}^{2+}$  착염이 흡착된 후 활성화 및 수세공정에서 주석염이 대부분 제거되고 Pd 금속입자 형태로 표면에 남아 접합층인 무전해 니켈층 형성의 Seed 역할을 하는 것으로 판단된다.

### 3.3 FTIR-ATR 분석

폴리이미드 필름의 표면개질 전후의 고분자 구조 변화를 FTIR-ATR을 이용하여 분석하였고, 에칭액 KOH 5 mol/l을 사용하여 개질시간 (a) 0초, (b) 10초, (c) 30초, (d) 60초 처리한 후 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 그림 9(a)~(d)를 살펴보면 전체 스펙트럼은 각 조건별 반사율의 Intensity가 조금씩 다를 뿐 거의 동일한 구조를 갖고 있는 것으로 보이나, 1300~1400  $\text{cm}^{-1}$ , 1600~1700  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 구조를 살펴보면 (a) 폴리이미드 필름에서 나타나고 있는 imide와 amide peak들이 나타나고 있으나, (b), (c)

10~30초 처리 후 amide peak이 증가하는 것을 볼 수 있으며, (d) 60초 처리 후 다시 amide peak이 줄어든 것으로 나타났다. 특히 1369  $\text{cm}^{-1}$ 와 1608  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Carboxylate peak가 처리시간에 따라 증가한 후 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이는 KOH에 의해 imide 구조가 개환되어 amide 구조로 미세한 변화를 일으킨 후 처리시간 증가에 따라 imide monomer가 용해되어 제거된 것으로 판단된다.

### 3.4 Topography

표면형상의 분석은 원자현미경(XE-100, PSIA)을 이용하여 Scan size 3  $\mu\text{m}$ , Scan rate 0.3 Hz에서 분석하였다. 폴리이미드 표면 형상의 변화를 비교하기 위해 알칼리 표면개질처리와 촉매처리 후 표면형상 변화를 아래 그림 10에 각각 비교하였다.

이전의 여러 연구 결과에서 폴리이미드 표면은 알칼리 에칭에 의해 수십 nm 정도의 편홀이 생성되는 것으로 나타났으며, 에칭처리에 의해 형성된 편홀과 일정크기의 요철은 귀금속 촉매가 그 부위에 흡착하여 무전해 금속 접합층이 형성할 때 nano-anchoring 효과를 주어 금속층과 폴리이미드 필름 간의 밀착성을 향상시킨다. 그림 10에서 볼 수 있듯이 Kepton-H 폴리이미드 필름 평균거칠기( $R_a$ )가 0.984 nm를 갖는 매끄러운 표면을 갖고 있는 것으

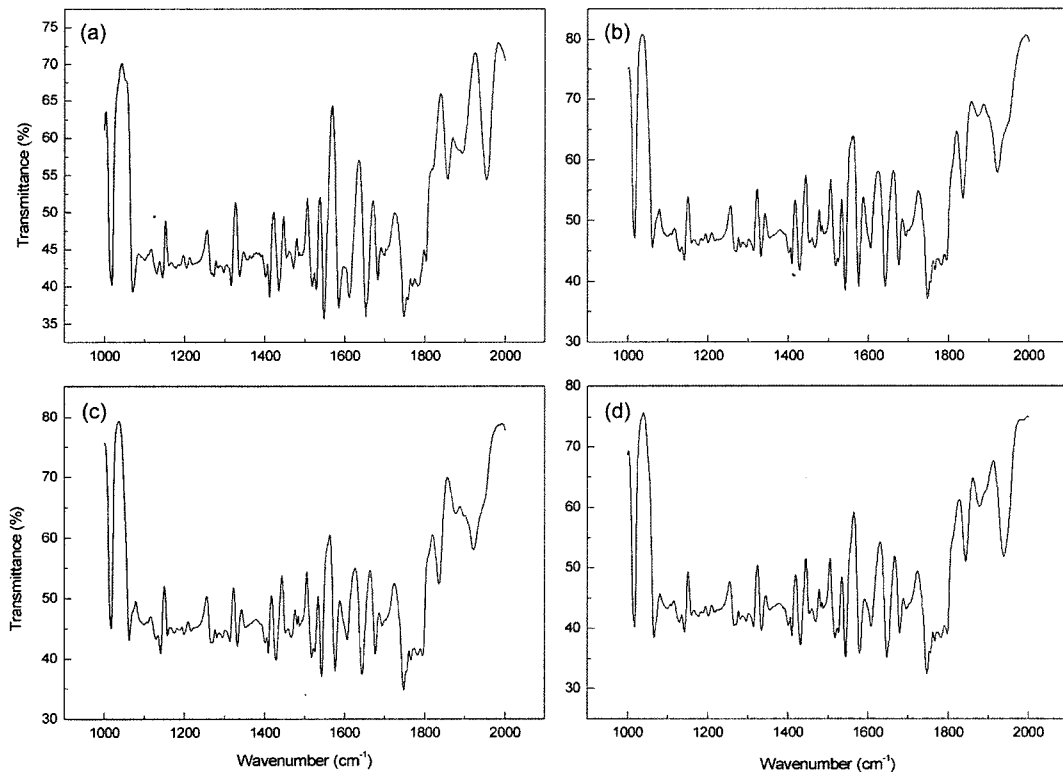


Fig. 9. FTIR-ATR spectra of polyimide surface untreated and treated with potassium hydroxide (a) 0 sec, (b) 10 sec, (c) 30 sec, (d) 60 sec.

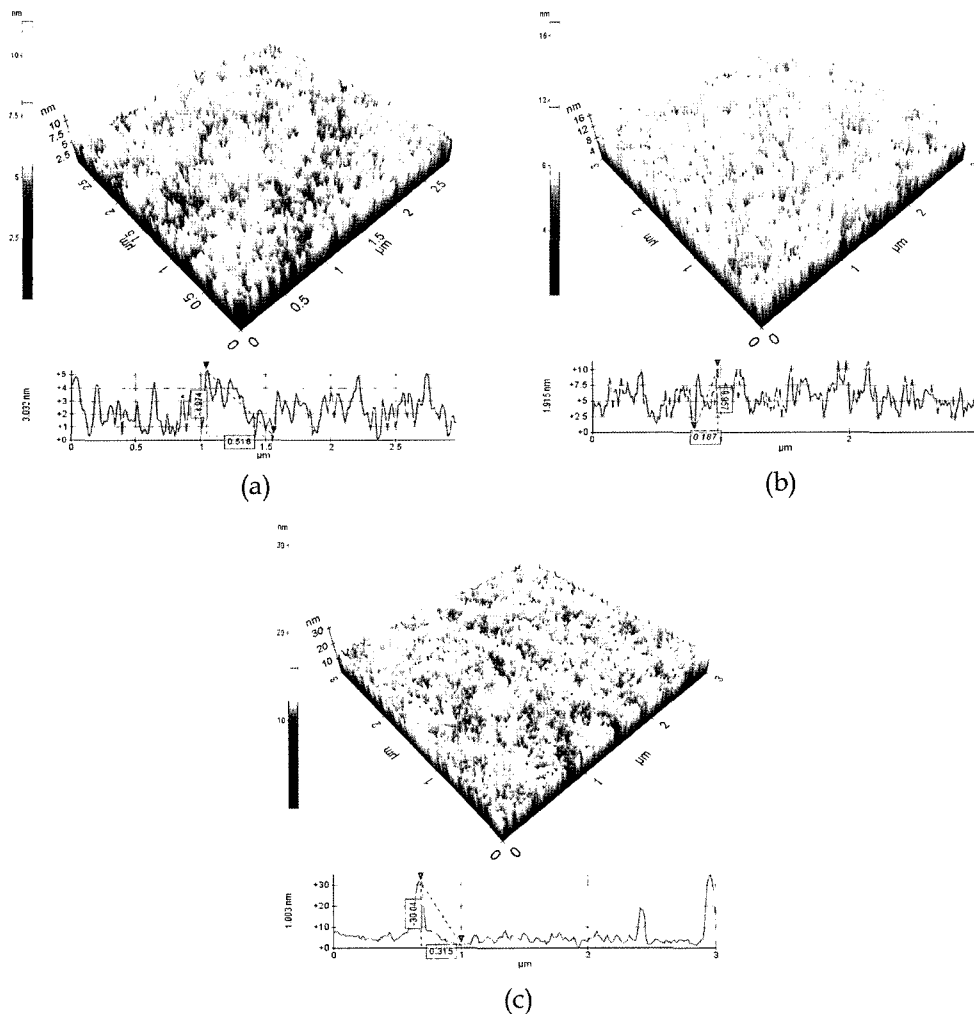


Fig. 10. Surface profile of polyimide film using AFM (a) virgin, (b) surface modified, (c) Pd catalyst.

로 나타났다. 반면에 알칼리 용액처리후 표면은 10 nm 크기 이상의 요철이 전체적으로 존재하고 있는 것으로 나타났으며, Pd 촉매처리 후 표면을 살펴보면, 폴리이미드 표면에 10~30 nm 크기의 Pd이 흡착되어 있는 것으로 나타났다.

## 5. 결 론

폴리이미드 필름의 습식 표면개질처리에 따른 폴리이미드 표면 특성변화 및 금속 접착층 형성을 위한 실험결과는 다음과 같다.

1. 알칼리금속 수산화물에 의한 표면개질 후 XPS 분석결과, 결합에너지 293 eV에서 K2p peak가 나타났으며, 작용기(Functional group) 변화를 보면 C-C, C-H는 76.09%에서 82.14%로 증가한 반면, C-N와 C=O는 9.57%와 14.11%에서 8.73%와 9.12%로 각각 감소하였다. Carbonyl Oxygen(C=O)은 91.01%에서 76.62%로 감소하였으며, Ether Oxygen은 8.99%에서 23.88%로 증가하였다.

2. 표면개질처리에 따라 폴리이미드의 표면은 imide와 amide 구조를 갖고 있는 것으로 나타났으며, 10~30초 처리 후 amide peak이 증가하였다가 60초 처리후 다시 amide peak이 줄어든 것으로 나타났다. 특히  $1369\text{ cm}^{-1}$ 와  $1608\text{ cm}^{-1}$ 에서 Carboxylate peak가 처리시간에 따라 증가한 후 다시 감소하는 것으로 나타났다.

3. Kepton-H 폴리이미드 필름의 평균 거칠기는 0.984 nm이며, 에칭처리에 따른 평균 표면거칠기는 1.581 nm로 나타났다. 단면형상을 분석한 결과 표면전체에 수십nm 크기의 요철이 전체적으로 균일하게 존재하고 있는 것으로 나타났다. 촉매처리 후 표면에 10~30 nm 크기의 Pd 금속입자가 흡착되어 있는 것으로 나타났다.

## 참고문헌

1. K. S. Oh, S. H. Kim, Am. Chem. Soc., Polym. Mat. Sci. Eng., 77 (1994) 544.

2. L. A. Laiis, Polyimide : Thermally Stable Polymer, Consultants Bureau, N.Y., (1987) 1.
3. H. K. Yun, K. Cho, J. K. Kim, C. E. Park, S. M. Sim, S. Y. Oh, M. Park, J. Adhesion Sci., Tech., 11(1) (1997) 95.
4. A. Ebe, E. Takahashi, Y. Iwamoto, N. Kuratani, S. Nishiyama, O. Imai K. Ogata, Y. Setsuhara, S. Mitake, Thin Solid Film, 281-282 (1996) 356.
5. S. H. Kim, J. K. Park, K. S. Oh, J. Korean Fiber Soc., 31(1) (1994) 57.
6. K. W. Lee, S. P. Kowalezyk, J. M. Shaw, Macromolecules, 23 (1990) 2097.
7. H. K. Yun. K. Cho. J. K. Kim. C. E. Park. S. M. Sim, S. Y. Oh, M. Park, Polymer, 38(4) (1997) 827.
8. Weixing Yu, Tze-Man Ko, European Polymer Journal, 37 (2001) 1791-1799.
9. Loakim K. Spiliopoulos, John A. Mikroyannidis, Polymer, 37(15) (1996) 3334.
10. Yi Li, Qinghua Lu, Xuefeng Qian, Zikang Zhu, Jie Yin, Applied Surface Science, 233 (2004) 301.
11. K. P. Pramoda, T. S. Chung, S. L. Liu, H. Oikawa, A. Yamaguchi, Polymer Degradation and Stability, 67 (2000) 367-368.
12. Malay K. Ghosh, K. L. Mittal, Polyimides, Fundamentals and Applications, 515-519.