

저 에너지 표면 개질 이온원이 설치된 진공 웹 공정을 이용한 2층 flexible copper clad laminate 제작

최형욱 · 박동희 · 최원국[†]

한국과학기술연구원, 재료기술연구본부

Fabrication of 2-layer Flexible Copper Clad Laminate by Vacuum Web Coater with a Low Energy Ion Source for Surface Modification

Hyung-Wook Choi, Dong-Hee Park and Won-Kook Choi[†]

Materials Science and Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology

(2007년 8월 1일 받음, 2007년 10월 4일 최종수정본 받음)

Abstract In order to fabricate adhesiveless 2-layer flexible copper clad laminate (FCCL) used for COF (chip on film) with high peel strength, polyimide (PI; Kapton-EN, 38 μm) surface was modified by reactive O_2^+ and N_2O^+ ion beam irradiation. 300 mm-long linear electron-Hall drift ion source was used for ion irradiation with ion current density (J) higher than 0.5 mA/cm^2 and energy lower than 200 eV. By vacuum web coating process, PI surface was modified by linear ion source and then 10-20 nm thick Ni-Cr and 200 nm thick Cu film were *in-situ* sputtered as a tie layer and seed layer, respectively. Above this sputtered layer, another 8-9 μm thick Cu layer was grown by electroplating and subsequently acid and base resistance and thermal stability were tested for examining the change of peel strength. Peel strength for the FCCLs treated by both O_2^+ and N_2O^+ ion irradiation showed similar magnitudes and increased as the thickness of tie layer increased. FCCL with Cu (200 nm)/Ni-Cr (20 nm)/PI structure irradiated with N_2O^+ at $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ ion fluence was proved to have a strong peel strength of 0.73 kgf/cm for as-received and 0.34 kgf/cm after thermal test.

Key words Low energy ion beam, Surface modification, FCCL, Peel strength, Vacuum web coater.

1. 서 론

차세대 UXGA(ultra extended graphic array) 이상의 해상도를 가지는 LCD 모니터용 드라이버 IC의 출력 채널수가 증가함에 따라 능동 소자 탑재용 TCP(tape carrier packaging) 용 COF의 outer/inner lead bonding(ILB) pitch 크기가 각각 50 μm , 30 μm 이하의 고밀도가 요구되고 있다. 또한 1920 \times 1080 pixels 또는 WUXGA(1920 \times 1200 pixels) 등의 고해상도, HD(high density) LCD TV의 개발에서 요구되는 고밀착력과 우수한 이온 migration 특성을 보이는 우수한 2층 연성 구리 결합 라미네이트(FCCL; flexible copper clad laminate) 제작이 중요한 기술로 부각되고 있다.^{1,2)} 무접착제 2층 FCCL은 기본적으로 진공 스퍼터링 공정과 전기도금의 두가지 공정을 사용하여 제작된다. 기본적인 구조는 polyimide 필름 위에 밀착력 증대를 위한 접착층(tie-layer)으로 Ni, Cr 또는 그 화합물이 10-20 nm 두께로 스퍼터 증착되며 그 위에

전기 도금을 위한 100-200 nm 정도 두께의 구리 씨앗층(seed layer)이 증착된다. 이러한 진공 웹 코터를 사용한 스퍼터링 후 8-9 μm 정도의 구리 층이 전기 도금 공정으로 형성된다. Gould사에서 2층 연성 구리 결합 라미네이트를 선보인 이후 Sumitomo, TAF사 등에서는 현재까지 스퍼터 공정시 구리와 금속간의 접착력을 증대시키기 위하여 주로 N_2 , O_2 가스를 이용한 DC, RF 플라즈마를 사용하여 표면을 세정과 동시에 화학적으로 친수성을 유도하여 금속과의 부착력을 증대시켜왔다.^{3,4)} 플라즈마의 경우 대면적화하기 힘든 기술적인 문제와 개질되는 표면층의 두께가 너무 얇고 생성된 친수성 화학 작용기들의 분자량이 적어서 내구성이 적은 문제점이 있다. 본 연구에서는 Cu와 PI간의 접착력을 증대시키기 위해 표면 손상을 최소화 하며 개질된 표면 친수성 작용기의 분자량을 증대시킬 수 있는 200 eV 에너지 이하의 저에너지 이온빔 표면 처리 기술을 채택하여,^{5,6)} 300 mm 폭의 진공 웹코터 공정을 사용하여 제작된 FCCL의 밀착력, 내열성 특성 등을 조사하였다. 이온빔의 종류는 산소, 질소 플라즈마와 비교해 보기 위하여 반응성 이온 가스로는 산소(O_2) 및 질소를 포함한 아산화 질소

[†]Corresponding author

E-Mail : wkchoi@kist.re.kr (W. K. Choi)

(N₂O)를 이용하였다.

2. 실험 방법

2-1. 진공 웹코터

Fig. 1에 진공 웹 코터와 필름의 흐름 및 제어 장치를 나타내고 있는 개략도이다. 진공 웹 코터의 초기 진공은 로타리 펌프(Edwards : E2M175)와 부스터 펌프(Edwards : EH500)를 이용하여 저 진공까지 배기하며, 상실부는 2개의 터보 펌프(Seiko Seiki : STP2000, Pfeiffer : TMP 2000)로 고진공까지 배기할 수 있도록 설계, 제작되었다. 상실부 비코팅 부분은 고분자 필름이 풀릴 때 필름 사이에 포획된 수분의 흡착을 유도하여 초기 진공도 유지를 위해 -137°C(Model 명 : PFC 1000 HC)까지 온도 강하가 가능한 폴리콜드(용량 : 80,000 l/sec)가 부착되어 있다. 증착원으로는 480×150 mm²의 DC magnetron sputter cathode가 부착되어 있다. 본 웹코터의 구성 요소, 배기속도, 스퍼터 캐소드의 자세한 제원은 기 보고된 논문에 잘 설명되어 있다.⁷⁾

2.2 저에너지 이온원

고분자 표면 개질을 위하여 300 mm 유효 처리 폭을 가지는 긴 가속단(extended-acceleration column)을 가지는 전자-홀 표류(electron-Hall drift) 직선형 이온원이 부착하여 진공 웹 코터와 이온원의 특성을 조사하였다. 아르곤의 경우 방전전압 180 V, 산소, 아산화질소의 경우 280 V 일 때, 이온을 발생하여 상온에서 표면에 조사하였으며, 이때 아르곤이온 에너지는 135 eV, 나머지 가스 이온의 경우 약 225 eV, 이온전류 밀도는 수백 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 이온의 선량은 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 로 실험하였으며, 이온선량은 300 mm 선형 전자-홀 표류 이온원(linear electron-Hall

drift ion source)으로 부터 5 cm 떨어진 곳에 설치된 Faraday cup을 이용하여 pico ammeter 로 전류 값을 측정하여 구하였다.

2.3 PI 표면 처리 및 특성 분석

표면처리 2층 연성 동박 적층 회로기판 재료로 사용되고 있는 PI 기판으로는 Kapton-EN, 38 μm 두께의 PMDA-ODA(Pyromelitic dianhydride-oxydianilin) 폴리이미드로서 크기는 210 mm×150 mm의 롤을 사용하여 Cu/PI 박막 제조 시 중요한 변수중 하나로 알려진 PI의 전처리 박막의 접착력과 박막형상에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Cu 박막 증착 전 PI 표면을 300 mm 선형 전자-홀 표류 이온원을 이온빔 소스로 사용하여 표면을 개질하였다. 300 mm 선형 전자-홀 표류 이온원에 의한 PI의 표면변화를 atomic force microscopy(AFM : Nanoscope IV, DI3100)을 이용하여 tapping 모드로 측정하였고, 접촉각측정기(Surface tech GS150-7)을 이용하여 증류수와 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 사용하여 표면에 너지 변화를 알아보았으며, PI의 화학적 결합상태를 알아보기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS: PHI 5800 ESCA System)이었으며, X-ray source로는 Al K α (1486.5 eV)를 사용하였다. 이온빔을 이용하여 표면 처리 후 PI 기판위에 DC magnetron sputtering을 이용하여 접착층과 씨앗층으로 Ni-Cr(10-20 nm)와 Cu(200 nm)를 각각 증착하였다. PI와 Ni-Cr/Cu 접착력 측정을 위해 황산구리 수용액을 사용하여 전기도금 방법으로 Cu를 9 μm 증착하였다. 접착력 테스트는(IPC TM 650 2.4.9, MIL)를 하기 위하여 먼저 염화구리 수용액으로 3 mm 두께의 로드형태로 습식 식각을 실시하였다. Cu/Polyimide 계면의 신뢰도 특성을 평가하고자 내산, 내염기(HCl 8%와 NaOH 8% 용액) 시험과 내열성(150°C, 168 hr) 시험 후 다시 90° peel test(Shimztsu, AG-150)를 50 mm/min 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이온원의 특성 조사

실험에서 사용된 이온원은 그리드가 없는 것으로, 가스를 이온화시켜 플라즈마를 생성하는 전자 가속부분이 긴 전자-홀 표류 이온원(Electron-Hall drift ion source with extended acceleration zone)을 사용하였다. 이온빔 발생 원리는 Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 음극(cathode)에서 발생한 전자가 양극(anode)로 향해서 가속될 때 세라믹 채널의 내부, 외부에 감겨진 전자석에 의해서 세라믹 채널 입구와 내부에 자기장이 형성되게 된다. 이렇게 형성된 자기장을 통과하는 전자는 자기장에 수직인 방향으로 원운동 및 양극으로의 가속 운동이 병행된 나선

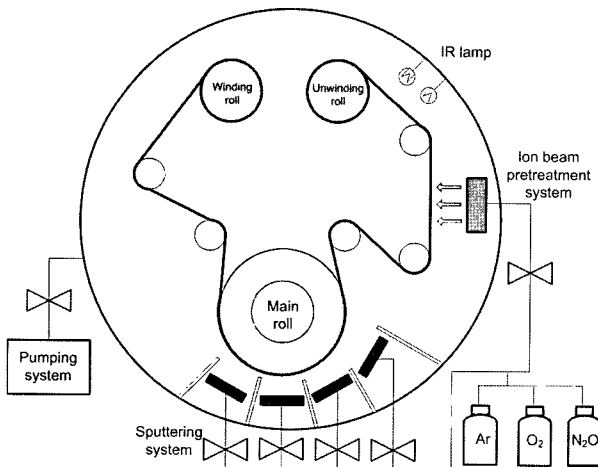


Fig. 1. Schematic diagram of the vacuum web coater system.

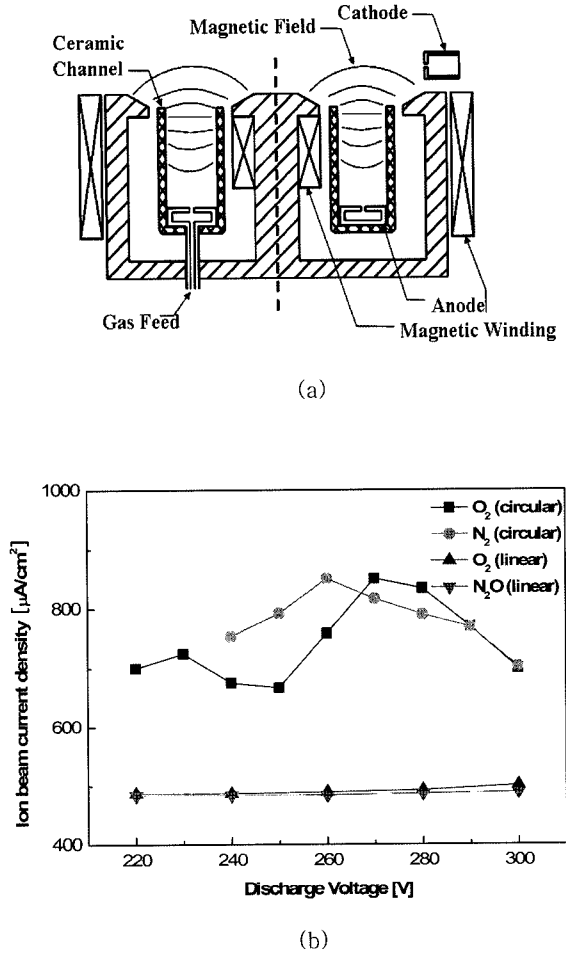


Fig. 2. (a) Schematics of electron-Hall drift ion source with long acceleration column, (b) Comparison of ion beam current density between cylindrical- and linear-shaped SPT.

회전(helical motion) 운동을 지속하면서 양극 하단의 가스 유입구에서부터 흘러나오는 가스를 이온화 시킨다. 양극으로 가속되는 전자는 가스와의 충돌 또는 세라믹 채널 벽면과의 충돌로 인하여 운동 에너지를 잃게 된다. 한편 이온화된 가스 이온들은 양극 전압에 의해 가속되어 세라믹 채널 밖으로 추출되며 이때 음극에서 발생된 일부 전자는 가속된 이온들의 흐름에 포함되어 이온빔의 중성화에 기여하는 역할을 하게 된다. 이온빔 에너지(E_{ion}) 음극과 양극 사이에 인가된 전압 즉, 방전 전압(V_d)과 $E_{ion} \sim (2/3 \sim 3/4)V_d$ 의 관계를 가지고 있다고 알려져 있다.⁴⁾ 그림 2(b)는 웹 코터에 설치하기 위해 제작된 300 mm×100 mm의 선형 이온원의 산소 및 아산화질소에 대한 방전 특성으로 방전 전압의 변화에 따른 이온빔 전류 밀도를 측정된 결과이다. 캐소드에 Ar 가스 유량 5 sccm 과 방전관에 10 sccm 유량을 흘려보내면서 캐소드의 인가전압 90 V, 추출 전자빔 전류가 1.46 A이고, 방전 전압 220-300 V linear channel의 중앙으로부터 50 mm 떨어진

위치에서 측정된 이온전류 밀도이다. 방전 전압의 변화에 따라 산소 이온의 경우가 약간 높은 이온 전류 밀도를 보이고 있으나 대체적으로 아산화질소의 경우와 비슷하였고 이온빔 전류 밀도는 0.5 mA/cm² 정도로 원형 모양 이온원의 경우와 비교하여 산소 이온빔의 경우 0.66-0.85 mA/cm²의 60-75% 정도에 해당하였다.

3.2 접촉각 및 표면에너지 변화

이온선량 (ion fluence)을 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 으로 폴리이미드 표면에 조사하여 증류수와 에틸렌 글리콜을 이용하여 측정된 접촉각 변화를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 표면 처리를 하지 않은 폴리이미드의 접촉각은 증류수를 사용했을 때 67°, 에틸렌글리콜을 사용했을 때는 37°의 접촉각을 가졌다. 먼저 Ar⁺이온의 조사 시 초기 접촉각 67°에서 약 28°까지 감소하였고, O₂⁺와 N₂O⁺이온 조사 시에는 초기 접촉각 67°에서 약 9°, 8°까지 감소하였다. 이것은 Ar⁺ 이온빔의 경우 단지 폴리이미드 표면의 고분자 결합들을 분리하며, 새로운 친수성 그룹을 생성하는 것이 아니라 표면의 세정 효과 증대와 거칠기만을 증가시켜 요철에 의한 접촉면의 증가에 따른 표면에너지의 증대만을 가져온다. 또한 일정한 이온선량 이상이 되면 표면에너지의 증가는 발생하지 않는다. O₂⁺ 이온빔의 경우 이온 전류 밀도, $J = 0.5 \text{ mA/cm}^2$ 에서 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 의 낮은 이온선량 (ion fluence)에서 9정도로 급격히 감소하며 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 에서도 8정도의 낮은 접촉각을 보였다. 또한, N₂O⁺이온빔을 사용하였을 경우도 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 에서 10, $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 에서는 8로 산소 이온빔의 경우와 비슷한 양상을 보였다. 이것은 반응성 가스 이온빔을 사용했을 때 불활성 가스 이온인 아르곤 가스에 비하여 폴리이미드와 용액간의 접촉각을 낮추는데 매우 효과적임을 알 수 있었다. 증류수와 에틸렌글리콜을 사용하여 접촉각을 측정 하였으며, 이를 Owens-Wendt⁴⁾식으로부터 구한 결과를 Fig.

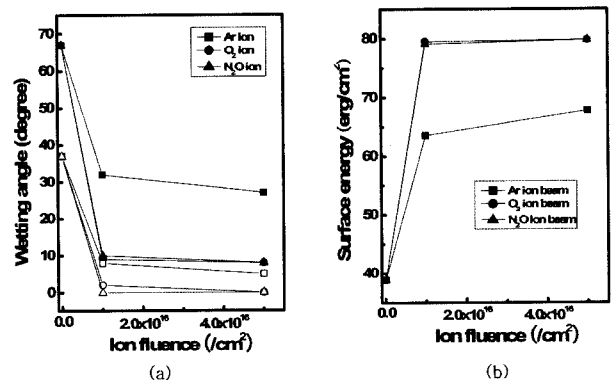


Fig. 3. (a) Change of wetting angle to D.I water and to ethylene glycol (b) Change of PI surface energy PI surface modified by Ar⁺, O₂⁺, N₂O⁺ ion beam irradiation conditions.

3(b)에 나타내었다. 동일한 이온빔 에너지와 전류 밀도 등을 고려했을 때 원자량이 40 amu 인 아르곤 이온과 원자량이 32 amu 로 아르곤에 비하여 가벼운 O_2^+ 와 비교하면 상대적으로 질량이 큰 Ar 이온빔의 경우 폴리이미드 표면 운동량(momentum) 및 운동에너지(kinetic energy) 등 물리적인 변화가 효과적이며, 동시에 표면 거칠기 증가에 따른 표면 에너지의 증대는 폴리이미드와 금속간의 화학적 작용보다는 물리적인 상호 작용만을 생각할 수 있다. 이온빔 에너지는 135-225 eV 정도로서, 폴리머 사슬들의 결합에너지(수 eV)에 비교하면 훨씬 크기 때문에, 질량이 작은 산소 이온의 경우라도 고분자 사슬을 끊고, 불안정한 고분자 사슬들을 폴리이미드 표면에 형성 시키는데 필요한 충분한 에너지로 여겨진다. 또한, 질량이 아르곤에 비해 낮기 때문에 폴리이미드 표면에 주는ダメージ를 줄일 수 있다. 이렇게 산소 이온의 경우 충돌 시

각각 반응성이 강한 산소 원자들로 분리되어, 폴리이미드 표면에 끊어진 불안정한 고분자 사슬들 C-O-C, C=O 등의 여러 가지 형태로 새롭게 결합하여 표면에 친수성 그룹을 형성 하게 되고 이로 인하여 극성력(polar force)의 증대로 접촉각을 낮추는데 매우 효과적임을 알 수 있다. N_2O^+ 이온의 경우 산소 이온을 표면에 조사했을 때보다 접촉각이 낮은 현상을 보여주는데 이것은 반응성이 좋은 산소를 포함하며, 동일한 이온 선량을 조사했을 때보다 질량 효과가 더욱 크기 때문에 고분자 사슬의 절단과 표면 거칠기 변화가 더욱 효과적이라는 것을 표면 거칠기를 통해 알 수 있다.

3.3 AFM 분석

Fig. 4는 여러 가지 조건에서 처리된 PI의 표면 미세 구조 및 표면 거칠기를 평균 제곱근(σ_{rms} ; root-mean-

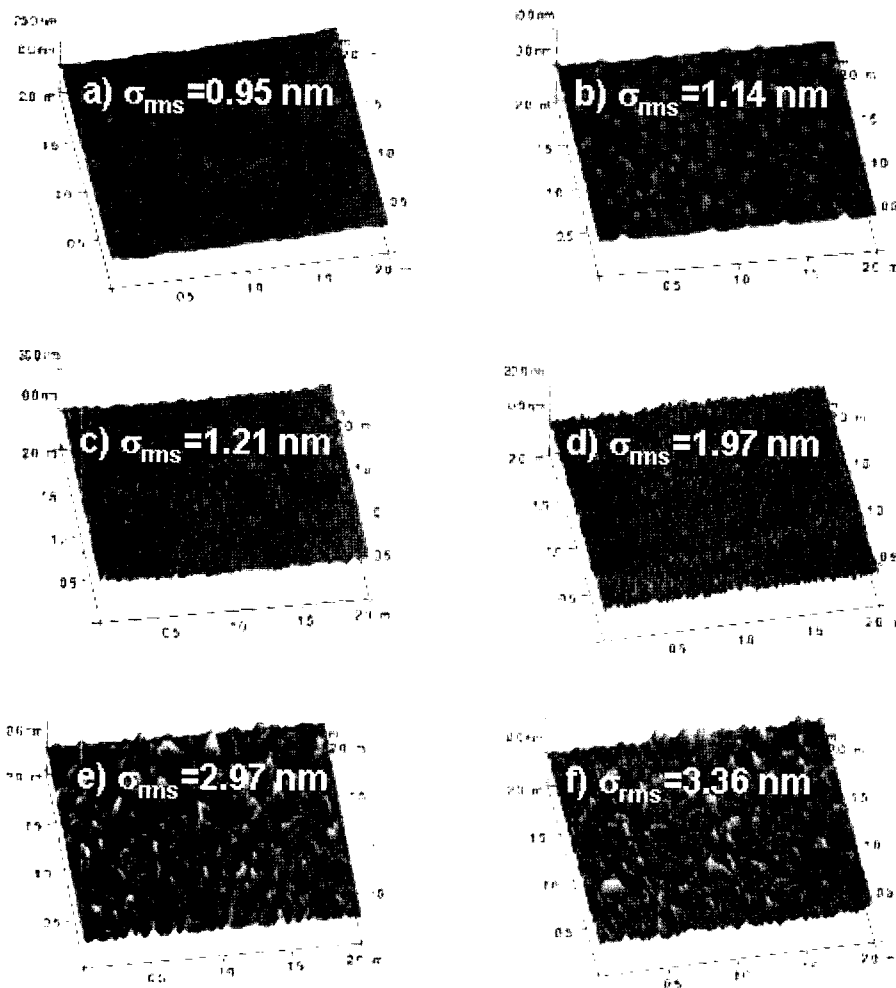


Fig. 4. AFM images of PI film surface treatment by 300 mm low energy ion beam. (a) Ar^+ ion beam $1 \times 10^{16}/cm^2$, (b) Ar^+ ion beam $5 \times 10^{16}/cm^2$, (c) O_2^+ ion beam $1 \times 10^{16}/cm^2$, (d) O_2^+ ion beam $5 \times 10^{16}/cm^2$, (e) N_2O^+ ion beam $1 \times 10^{16}/cm^2$, (f) N_2O^+ ion beam $5 \times 10^{16}/cm^2$.

square) 값으로 보여주는 원자 척력간 현미경 사진이다. 이온빔을 처리하지 않은 폴리이미드의 경우 $\sigma_{rms}=0.853$ nm 정도 이었다. Ar 이온을 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 의 이온선량에서 조사한 경우 $\sigma_{rms}=0.947$ nm이었다가 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 의 이온선량으로 조사 시 $\sigma_{rms}=1.14$ nm으로 증대되었다. O_2^+ 을 사용했을 때 이온선량이 증가하면서 거칠기의 변화가 $\sigma_{rms}=1.21$ nm에서 $\sigma_{rms}=1.97$ nm에 비해 N_2O^+ 사용했을 때는 $\sigma_{rms}=2.97$ nm에서 $\sigma_{rms}=3.36$ nm으로 변화의 폭이 더 커진 것을 알 수 있었다. 산소의 경우 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 의 이온선량 조사 시 1.21 nm으로 Ar에 비하여 약간 높은 값을 보이고 있는데, 이는 Ar에 비하여 질량이 약간 작지만 이온빔의 평균에너지가 225 eV로 135 eV인 Ar의 경우보다 높음에 기인한 것으로 여겨진다. 한편 질량이 약간 큰 N_2O^+ 의 경우 역시 2.97 nm로 약간 높은 표면 거칠기를 보이고 있다. $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 로 이온 선량을 증대하면 O_2^+ 이온이나 큰 질량을 가지는 N_2O^+ 이온 조사의 경우는 아르곤에 비해 더 큰 평균에너지에 의해 $\sigma_{rms}=1.97$ nm, $\sigma_{rms}=3.36$ nm의 높은 값들이 측정되었다.

3.4 XPS 분석

Table 1에서는 각각의 조건에서 처리된 PI 표면의 상대적인 C:N:O양을 표현하였다. 이론적인 값은 C:N:O = 75.9% : 6.9% : 17.2%로 알려져 있으나, 이온빔으로 처

리하지 않은 경우 본 실험에서 사용한 PI 필름내의 상대적인 탄소, 질소, 산소의 양은 XPS 측정 결과 C:N:O = 76.7% : 4.9% : 18.4%의 비율로 측정되었고 거의 이론적인 값과 일치하고 있었다.⁸⁾ 처리되지 않은 폴리이미드와 표면 처리되었던 시료들의 C1s, O1s, N1s 코어 전자 준위 XPS 스펙트라들로 부터, C1s의 경우 284.6 eV, 285.3 eV, 286.3 eV, 288.08 eV 근처의 결합에너지에 각각 ODA 벤젠 고리를 구성하는 N, O와 결합하지 않는 C-C(aromatic C), PMDA 고리의 C-N(질소와 결합된 aromatic 탄소), C-O(ether 탄소), C=O(carbonyl 탄소)등의 결합으로 이루어진 것으로, N1s의 경우는 400.1 eV에 위치한 imide N 결합과 398.8 eV 근처의 iso imide N등의 결합으로 구분하였다. 산소의 경우는 531.6 eV와 533.1 eV 근처의 C=O(카보닐 산소), C-O(에테르 산소) 결합으로 구분하였다. Ar⁺ 이온빔으로 표면 처리한 경우 낮은 이온선량에서부터 탄소의 상대적인 양이 처리하지 않은 시료에 비하여 증가하기 시작하고 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 조사 시 80.55%까지 증가하였다. 즉, Ar⁺ 이온의 폴리이미드 표면 조사의 경우 탄소의 양이 증가하는 것은 표면에 존재하는 많은 고분자 결합들의 붕괴 및 진공내로의 증발로 인한 표면의 탄소화(carbonization)가 이루어졌음을 알 수 있다. O_2^+ 이온빔으로 표면 처리한 경우 낮은 이온선량인 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 에서 산소의 양이 28.93%까지 증

Table 1. Relative C, N, and O atomic concentration in PI surface treated by Ar⁺, O₂⁺, N₂O⁺ ion beam irradiation.

Ion species	Ion fluence (ions/cm ²)	Elemental ratio (%)		
		C	N	O
Theory	-	75.9	6.9	17.2
Untreated	-	76.7	4.9	18.39
Ar	1×10^{16}	80.55	1.22	18.23
O ₂	1×10^{16}	66.38	4.69	28.93
N ₂ O	1×10^{16}	63.59	9.87	26.55

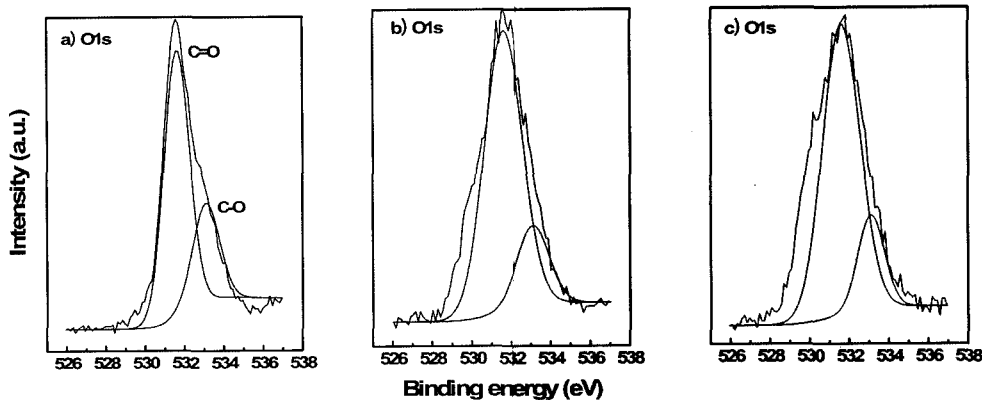


Fig. 5. O1s XPS core-level spectra of (a) Ar $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, (b) O₂, $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$, (c) N₂O $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ ion irradiated polyimide surface, respectively.

Table 2. Variations of C=O and C-O on polyimide surface treated by Ar⁺, O₂⁺, N₂O⁺ ion beam irradiation.

Ion species	Ion Component Ratio (%)	
	C=O (531.6eV)	C-O (533.1eV)
Untreated	86.54	13.46
Ar ion beam	77.28	22.72
O ₂ ion beam	85.64	14.36
N ₂ O ion beam	83.85	16.15

Table 3. Peel strength of Cu(9 μm)/Ni-Cr/PI system.

Treatment condition	Tie & seed layer	Ion fluence (ion/cm ²)	Initial(kgf/cm)	After thermal test (kgf/cm)
Untreated	Cu only	-	0.2	-
	Cu(200 nm)/ Ni-Cr(20 nm)/PI	-	0.4	0.08
O ₂ ⁺	Cu(200 nm)/ Ni-Cr(10 nm)/PI	1×10 ¹⁶	0.54	0.16
O ₂ ⁺	Cu(200 nm)/ Ni-Cr(15 nm)/PI	1×10 ¹⁶	0.63	0.26
O ₂ ⁺	Cu(200 nm)/ Ni-Cr(20 nm)/PI	1×10 ¹⁶	0.71	0.33
N ₂ O ⁺	Cu(200 nm)/ Ni-Cr(10 nm)/PI	1×10 ¹⁶	0.53	0.21
N ₂ O ⁺	Cu(200 nm)/ Ni-Cr(15 nm)/PI	1×10 ¹⁶	0.63	0.28
N ₂ O ⁺	Cu(200 nm)/ Ni-Cr(20 nm)/PI	1×10 ¹⁶	0.73	0.34

가함에 따라 탄소의 양은 11% 정도 감소하였다. 산소의 낮은 이온선량에서도 초기에 산소와의 반응이 잘 일어나고 있음을 보여주고 있으며, Ar⁺ 이온빔 조사의 경우와 마찬가지로 탄소양의 변화는 산소양의 변화 역으로 변화함을 알 수 있었고, 질소의 상대적인 양은 큰 변화가 없음을 알 수 있었다. N₂O⁺ 이온빔으로 표면처리 시에는 낮은 이온선량인 1×10¹⁶/cm² 에서 질소의 양이 9.8% 정도까지 증가하였으며, 탄소의 양은 63.5% 까지 감소하는 반면 산소의 양은 26.5%까지 증가하였다. 이 결과는 반응성 이온인 아산화질소의 영향으로 생각할 수 있으며, 질소와 산소의 증가는 탄소의 감소에 따른 상대적인 증가로 생각할 수 있다. N₂O⁺ 이온빔에 의한 표면과의 상호작용에 의해 폴리이미드의 탄소간의 결합은 끊어지고 질소와 산소에 의한 결합이 증대되는 것으로 생각되며, 질소의 양이 약 10%까지 증가하는 것으로 보아 아산화질소를 이용한 경우에도 질소 결합 반응이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 코어 전자 준위 중 폴리이미드의 표면 친수성과 직접적으로 영향이 미친다고 잘 알려져 있는 O1s 코어-전자 준위 XPS 스펙트라 및 피팅 결과를 보여주

고 있으며, 각 sub-peak는 Lorentian(80%)-Gaussian(20%) 형태로 커브 피팅하였다. 카보닐 산소의 함유량 변화는 산소 이온과 아산화질소 이온을 사용한 경우 폴리이미드 표면에 20%이상 함유를 높인데 효과적임을 알 수 있었다. Table 2 에서는 아르곤, 산소, 아산화질소 이온빔으로 처리되어진 O1s 코어 전자 준위들의 결합상태와 변화를 Multipak 프로그램을 이용하여 피팅하여 각각 C-O와 C=O의 양으로 세분한 분석 결과를 나타내었다.

3.5 접착력 측정

Table 3 에서 보는 것과 같이 표면처리 하지 않은 Cu/PI 시료의 경우 0.2 kgf/cm의 낮은 접착력을 보이며, Cu/Ni-Cr/PI의 경우 0.4 kgf/cm 으로 2배정도 증가하였다. 그러나 내열성테스트 후의 접착력은 현저히 떨어져 측정이 불가능 하였으며, O₂, N₂O의 이온빔으로 이온전류 밀도 0.5 mA/cm²에서 처리한 경우 0.53-0.73 kgf/cm로 표면처리하지 않은 경우에 비하여 peel strength가 훨씬 증대되었음을 알 수 있었고, Ni-Cr의 두께가 증가함에 따라 peel strength가 증대되었다. 이들의 결과로부터 구리와 PI 사이의 접착력은 반응성 산소 이온 및 아산화질소 이온

빔의 표면 조사를 통해 PI 표면상에 산소양의 함유량 증대와 표면에너지의 증가 및 tie layer의 두께와 깊은 관련이 있음을 알 수 있었다. 한편 구리막과 폴리이미드 사이의 접착면을 peel strength 측정한 후 XPS depth profiling를 이용하여 산소이온과 아산화질소 이온으로 처리된 면 위에 증착된 구리와 화학적 결합상태, 즉 카보닐 산소와 구리의 전자 전이에 의한 금속/고분자간의 결합 형성과 Cu_2O 의 생성여부 등의 접착력 증대 원인을 규명하여 보고하였다.^{9,10)} 하지만, 초기의 높은 접착력은 내열성 테스트 이후 급격하게 감소하는 현상을 볼 수 있었다. Table 3에서 내열성 테스트 후의 결과를 보면 tie layer인 Ni-Cr층을 사용함으로써 초기 값의 47% 정도의 접착력을 가짐을 확인 할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 표면처리장치인 300 mm 저에너지 이온빔과 진공 웹 코터를 제작하여 2층 연성 동박 적층 필름의 접착력에 관한 연구로 다음과 같은 결과들을 얻을 수 있었다.

1. 고 이온 밀도, 저에너지 300 mm 선형 전자-홀 표류 이온원을 이용하여 2층 연성 동박 적층 회로기판 제작에 있어서 중요한 인자인 PI와 구리와의 접착력을 증대시키기 위해 PI 표면을 아르곤, 산소, 아산화질소 이온빔을 이용하여 표면을 개질하여 보았다. 표면 거칠기 변화는 조사된 이온의 질량, 이온빔 에너지 및 이온선량의존성을 보여주고 있다. 아르곤의 경우 증류수에 대한 접촉각이 28°, 에틸렌글리콜에 대한 접촉각은 5°정도까지 낮출 수 있었으며, 산소와 아산화질소를 사용한 경우에는 증류수에 대한 접촉각이 각각 8~9°, 에틸렌글리콜에 대한 접촉각은 측정할 수 없었다. 접촉각 측정을 통해 계산된 표면에너지는, 표면 처리하지 않은 PI의 경우 38.9 erg/cm²에서 산소, 아산화질소 이온빔으로 표면 처리 시 79 erg/cm² 정도의 높은 표면 에너지 값을 얻을 수 있었고, PI 필름을 친수성화 할 수 있음을 알 수 있었다.

2. 연성 동박 적층 회로 기판의 표면처리 하지 않은 Cu/PI 경우 0.2 kgf/cm의 낮은 접착력을 보이며, 접착층을 증착한 Cu/Ni-Cr/PI의 경우 0.4 kgf/cm으로 2배 정도 증가하였다. 그러나 내열성테스트 후의 접착력은 현저히 떨어져 측정이 불가능 하였으며, O₂, N₂O의 이온

빔으로 이온전류 밀도 0.5 mA/cm²에서 처리한 경우 0.53-0.73 kgf/cm로 표면처리하지 않은 경우에 비하여 peel strength가 훨씬 증대되었음을 알 수 있었고, Ni-Cr의 두께에 따라 peel strength가 증대되었다. 이들의 결과로부터 구리와 PI 사이의 접착력은 반응성 산소 이온 및 아산화질소 이온빔의 표면 조사를 통해 PI 표면에 산소양의 함유량 증대에 기인한 표면에너지의 증가와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 한편 아산화질소 이온빔으로 처리한 경우 폴리이미드 표면에 질소의 양이 2배 정도 까지 증대하였고, 산소 이온빔으로 처리한 경우에 비하여 약 3% 정도 peel strength가 증대였으나 실험적인 오차 범위 내에 있으므로 산소와 관련한 C=O 결합의 증대가 더욱 중요한 요인으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 서울시 산학연 협력사업(2G06980)의 지원하에 이루어졌음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Kukla, H. G. Lotz, and J. Cho, 49th Annual Technical Conference Proceeding of the Society of the Vacuum Coater, 44 (2006).
2. D. G. Arnold, *Flexible Display and Electronics 2004* (J. Olmstead, Intertech, Portland, 2004).
3. L. J. Gerenser, *J. Vac. Sci. and Technol.*, **A6**, 2897, (1988).
4. D. K. Owens and R. C. Went, *J. App. poly. Sci.*, **13**(8), 1741(1969).
5. A. I. Morozov and I. V. Melikov, *J. Tech. Phys.*, **44**, 544, (1974).
6. J. Y. Park, Y. Ermakov, and W. K. Choi, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B239**, 440, (2005).
7. H. W. Choi, D. H. Park, J. H. Kim, W. K. Choi, Y. J. Sohn, B. S. Song, J. Cho, and Y. S. Kim, *J. Kor. Vac. Soc.*, **16**, 79 (2007).
8. J. Y. Park, Y. S. Jung, J. Cho, and W. K. Choi, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 5877 (2006).
9. J. Lee, Y. S. Lee, S. K. Rha, Y. J. Lee, K. Y. Lim, Y. D. Chung, and C. N. Whang, *Appl. Surf. Sci.*, **205**, 128 (2003).
10. J. Y. Park, Y. Ermakov, and W. K. Choi, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B 239**, 440 (2005).