

## 크롬/폴리이미드의 접착력에 미치는 폴리이미드 표면의 플라즈마 처리의 효과

정 태 경, 김 영 호\*, 유 진

한국과학기술원 전자재료공학과 \*한양대학교 재료공학과

### The effects of plasma treatment of polyimide surface on the adhesion of chromium/polyimide

Tae-Gyeong Chung, Young-Ho Kim\*, and Jin Yu

Dept. of Electronic Materials Engineering, KAIST, Taejeon, 305-705, Korea

\*Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

#### Abstract

The effects of Ar or Oxygen RF plasma treatment on the adhesion behavior of Cr films to polyimide substrates have been investigated by using SEM, XRD, AES, and 90° peel test. By applying RF plasma treatment of the polyimide surface prior to metal deposition, the peel adhesion strength of Cu/Cr films sputtered onto the fully cured BPDA-PDA polyimide was highly increased from about 3g/mm to 90 ~ 100g/mm. Improved peel adhesion strength of Cr/polyimide interfaces due to RF plasma treatment was attributed to the contributions from surface cleaning, Cr-polyimide bonding at the interface, and force required for plastic deformation of the film. While the surface topology change of the polyimide caused by RF plasma treatment makes a little contribution to the improved adhesion.

#### 1. 서 론

폴리이미드는 낮은 유전 상수, 우수한 열적 화학적 안정성등의 장점을 가지고 있어 전자 패키징 분야에서 전도선 사이의 유전체 절연막으로 많이 쓰이고 있다.<sup>1)</sup> 이 경우 전도선 금속과 폴리이미드 사이의 계면 접착력은 소자 제조 공정, 소자의 수명, 신뢰도등에 큰 영향을 미친다. 전도선으로 흔히 사용되는 구리는 폴리이미드와 반응을 하지 않아 결합력이 약하므로 구리와 폴리이미드사이에 반응성이 큰 크롬(Cr)이나 티타늄(Ti)등을 얇게 증착하여 접착층으로 이용한다.<sup>2,3)</sup> 그러나 이 경

우도 접착력은 충분치 못하다. 그러므로 금속 증착전에 폴리이미드 표면을 플라즈마 처리하여 접착력을 향상시키는 방법이 흔히 사용되고 있다.<sup>4-6)</sup> 플라즈마 처리하면 접착력이 증가되는 현상은 평탄한 폴리이미드 표면을 거칠게 하여 표면적을 높이고 기계적으로 고착시켜(mechanical interlocking) 화학적 결합없이도 접착력이 증가된다고 설명하거나<sup>7)</sup> 폴리이미드 표면에 흡착된 기체층이 제거되어 금속 박막과 폴리이미드 사이의 결합을 높인다는 기구,<sup>8,24)</sup> 폴리이미드 표면이 활성화 되어 금속 박막과의 결합이 쉽게 된다는 기구<sup>9-12)</sup>등으로 설명되고 있다. 그러나 이런 접착

력 증가 기구는 초고진공( $\sim 10^{-10}$  torr)에서 금속을 증착하면서 형성되는 이상적인 계면을 표면 분석 장치를 이용하여 분석하거나 표면 에너지 측정 등의 간접적인 실험 결과로부터 유추되어 설명되어 왔다.<sup>8-14)</sup>

최근 폴리이미드에서 분리된 금속 표면의 AES (Auger Electron Spectroscopy) 분석 실험은 공업적으로 제조할 때 형성되는 실제 크롬/폴리이미드 계면의 반응성과 접착력사이에는 밀접한 관계가 있음을 보여주었다.<sup>12,14)</sup> 본 연구는 이런 AES 분석을 이용하여 고주파 플라즈마 처리된 계면의 금속과의 반응성을 조사하여 접착력 향상 기구를 규명하고자 하였다. 아울러 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 이용한 표면 관찰, 박막의 소성 변형 정도를 알기 위한 XRD(Glancing angle X-Ray Diffraction) 분석에 대한 실험도 병행하여 종합적으로 접착력 증가 기구를 분석하였다.

## 2. 실험 방법

50nm 두께의 크롬이 증착된 알루미늄 기판 위에 biphenyl tetracarboxylic phenylene diamine (BPDA-PDA, Dupont사의 Pyralin-LX PI-2611D) 폴리아믹 산(polyamic acid) 용액을 스핀 피복(spin coating)한 다음, 135°C로 유지된 hot-plate 위에서 30분간 가열하여 용매를 제거한 후 연속해서 질소 분위기에서 150°C, 200°C, 300°C에서 각각 30분간, 400°C에서 40분간 cure 하여 알루미늄 위에 폴리이미드 필름을 제조하였다. 폴리아믹산 용액을 여러번 피복(multiply-coat)하여 폴리이미드 필름의 전체 두께는 최종 cure 후 25 $\mu$ m가 되도록 하였다. Fig.1에 BPDA-PDA 형태의 폴리이미드 단위 분자 구조를 보여주고 있다.

금속 증착 직전 폴리이미드 표면은 알곤 또는 산소를 이용하여 in situ 고주파 플라즈마 처리

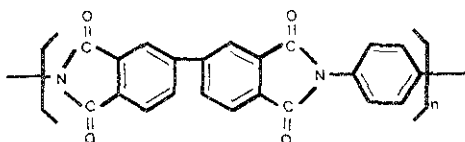


Fig. 1. Molecular structure of BPDA-PDA type polyimide.

(에칭)되었다. 알곤 및 산소 플라즈마 에칭은 0.14 W/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도, 1 x 10<sup>-2</sup> torr의 압력에서 0 ~ 20 분간 처리하였다. 그 후 크롬과 구리 박막을 직류 마그네트론 스퍼터링기를 이용하여 수냉된 폴리이미드 기판 위에 증착하였다. 스퍼터 챔버(chamber)의 기본 진공(base pressure)은 5 ~ 7 x 10<sup>-7</sup> torr 였으며, 증착시 알곤 압력을 5 x 10<sup>-3</sup> torr로 유지 하였다. 스퍼터링에 의해서 증착된 크롬과 구리 박막의 두께는 각각 0.05 $\mu$ m와 0.95 $\mu$ m였다. 시편 전체 구조는 구리/크롬/폴리이미드/크롬/알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 되어 있으며, Fig. 2에 그림으로 표시하였다.

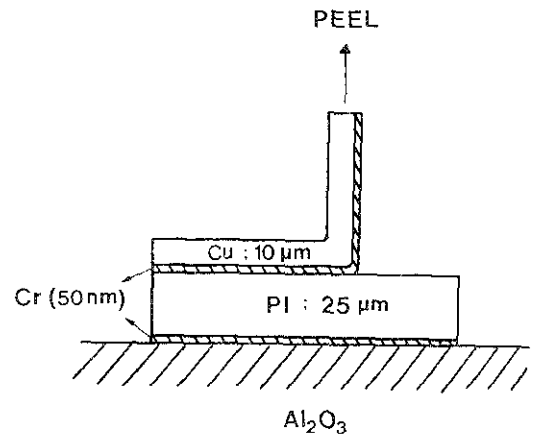


Fig. 2. Specimen geometry for adhesion measurement of metal to polyimide.

스퍼터 증착된 크롬/구리 박막을 필 실험(peel test)하기 위해 15mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 CuSO<sub>4</sub> 용액에서 구리를 전기 도금하여 금속 박막의 전체 두께를 10 $\mu$ m로 유지 하였다. 접착력은 Fig. 3에서 보여주는 것과 같이 90° 필 실험에 의해 측정하였다. 금속 박막의 peeling 속도는 2mm/min 으로 일정하게 유지하였다. 필 실험 후 금속 띠는 AES 챔버 내에 장입한 다음 금속쪽 파면을 Scanning Auger Microscopy(SAM, Perkin-Elmer 4300 Model)를 사용하여 분석하였다. AES 분석시 전자 빔 (beam) 에너지는 2 ~ 7 keV, 빔 전류 (beam current)는 230 nA로 하였다. 떼어낸 금속쪽 파면은 박막의 두께 방향으로 알곤 이온 빔 세척을 하면서(depth profile) 분석하였다. 알곤 스퍼터 세척하는 이온 빔의 세기는

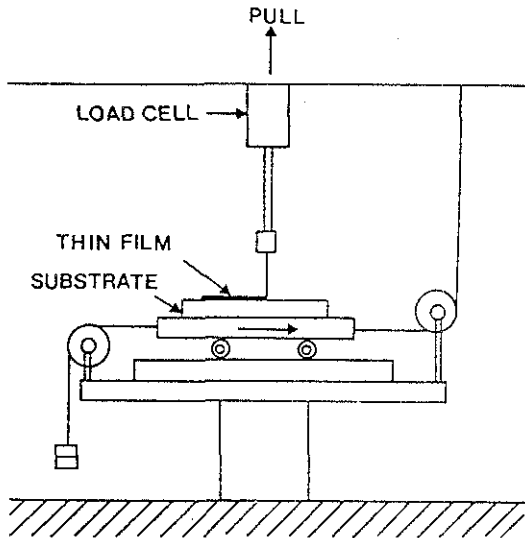


Fig. 3. Schematic diagram of 90° peel test.

4 keV 였으며, 이온 빔의 전류 밀도는 Faraday cup을 사용하여 조사한 결과  $400\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 였다. AES 분석시 챔버의 기본 진공은  $3.5 \times 10^{-10}$  torr 이하 였으며, depth profile을 하는 동안 진공은  $1.8 \times 10^{-9}$  torr 이상 까지 감소 하였다. 플라즈마 에칭된 폴리이미드 표면은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 베어낸 금속 박막의 소성 변형된 정도를 알아보기 위하여 소각 입계 x-선 회절 실험(glancing angle x-ray)을 사용하였으며, 이 때 x-선 원(source)은 구리 타겟(target)을 사용하였고, power는 40 keV, 30mA였다. x-ray 분석시 크롬의 두께는 50nm 정도로 전체 금속 박막의 두께인  $10\mu\text{m}$ 에 비해 매우 작아 크롬 피이크는 거의 관찰되지 않았다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1. 플라즈마 처리(에칭)된 폴리이미드의 표면 관찰

Fig.4는 폴리이미드 표면을 알곤 또는 산소 고주파 플라즈마 에칭한 후의 표면 주사전자현미경 사진이다. 플라즈마로 에칭되지 않은(as-cured state) 폴리이미드 표면은 약 30,000X 의 고배율에서 특이한 형상을 관찰할 수 없이 매끈하고 평탄하였다(Fig.4a). 단시간 알곤 플라즈마 에칭한

폴리이미드 표면이나 오랜 시간 알곤 고주파 플라즈마 에칭한 폴리이미드의 표면도 플라즈마 처리되지 않은 폴리이미드 표면과 마찬가지로 특이한 형상을 관찰할 수 없었으며, Fig.4a와 Fig.4b에서 보여주는 것처럼 에칭되지 않은 폴리이미드 표면이나 20분 동안 알곤 고주파 플라즈마 에칭시킨 폴리이미드 표면은 고배율로 관찰했음에도 불구하고 별차이를 관찰할 수 없었다. 산소 플라즈마 에칭한 폴리이미드 표면은 알곤의 경우와 달리 단시간 에칭하여도 표면에 용기 형태의 굴곡이 관찰되고 있다(Fig.4c). 플라즈마 에칭 시간이 20분 정도로 긴 경우, 용기 형태의 굴곡이 더욱 크고 깊게 들어가 있음을 관찰할 수 있다. Table 1에 알곤과 산소 플라즈마 에칭에 의한 폴리이미드의 에칭 속도를 나타내었다. 에칭 속도는 주어진 에칭 시간 동안 폴리이미드의 두께 감소를 측정하여 구하였다. 산소 플라즈마의 경우 알곤 플라즈마의 경우보다 더욱 큰 에칭 속도를 보여주고 있으며, 특히 본 실험에서 알곤 플라즈마 에칭된 경우 폴리이미드의 두께 감소가 아주 작아 stylus profiler(Tencor사  $\alpha$ -step 200 Model)로 측정하기가 어려웠다. 또 두께 감소가 불규칙하여 어느 일정한 값으로 정량화할 수도 없었다. 폴리이미드 표면을 산소 이온 빔(ion beam)으로 처리한 경우는 알곤 이온 빔에 비해 약 4 ~ 6 배 정도 빠른 에칭 속도를 보여 주고 있다.<sup>15,16)</sup> 본 실험의 경우도 산소 플라즈마의 경우가 더욱 큰 에칭 속도를 보여 주었다. 산소 플라즈마 에칭은 반응성 이온 에칭(reactive ion etching)<sup>17)</sup>과 산소 이온에 의한 물리적인 에칭이 동시에 일어나며, 이에 반하여 물리적인 스퍼터링에만 의존한 알곤 플라즈마 보다 더욱 높은 에칭 속도를 나타낸 결과이다. 플라즈마 에칭시 폴리이미드 표면의 굴곡은 폴리이미드 내의 결정질 부분과 비결정질 부분의 에칭속도 차이에 의하거나, 부분적인 표면 형상의 차이나, 또는 폴리이미드 내의 crosslink 밀도가

Table 1. Etching rates of BPDA-PDA type polyimide by RF plasma treatment using Ar or O<sub>2</sub> gases.

plasma gas	etching rate (Å/sec)
argon	not measured
oxygen	3.3 ~ 5.5

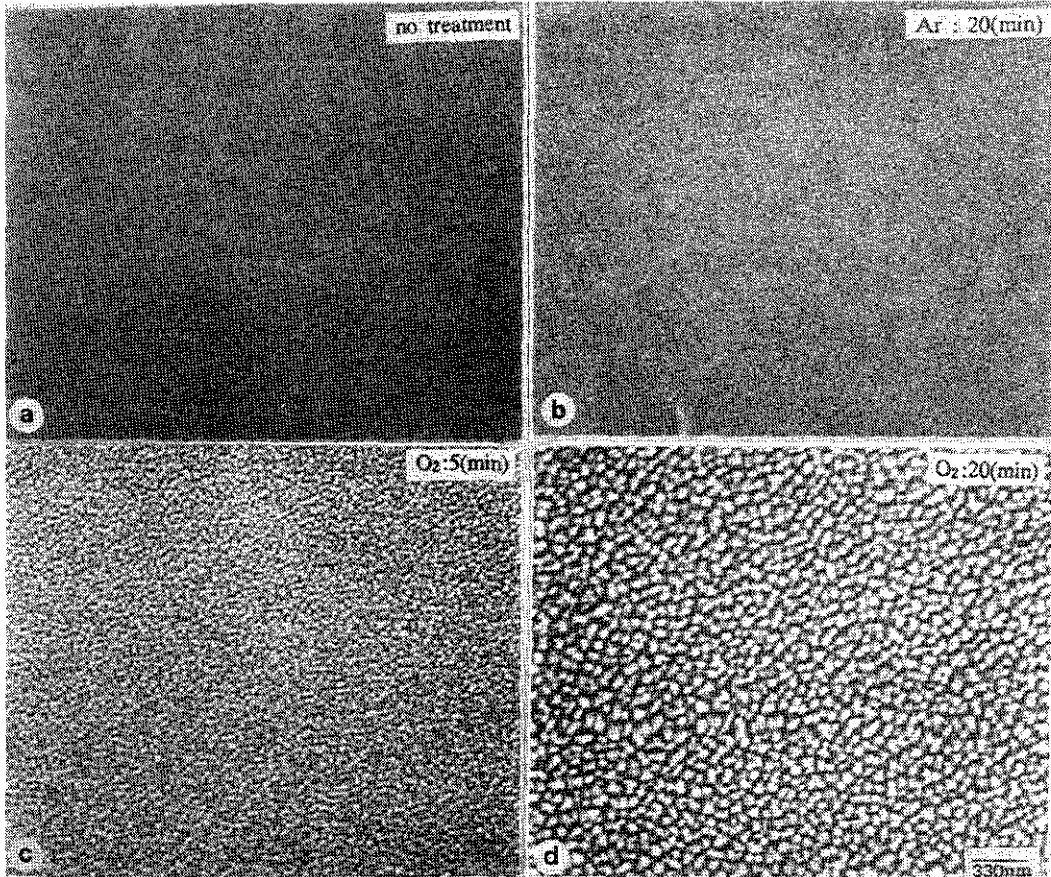


Fig. 4. SEM topologies showing the plasma-etched polyimide surface.

(a) unmodified

(b) Ar-plasma etched for 20min.

(c) Oxygen plasma etched for 5min.

(d) Oxygen plasma etched for 20min.

달라 에칭 속도가 달라지기 때문으로 설명되고 있다.<sup>15,18)</sup>

### 3.2. 플라즈마 처리에 의한 크롬/폴리이미드의 필 접착강도의 변화

Fig.5는 폴리이미드 표면을 고주파 플라즈마 처리하는 시간의 함수로 나타낸 크롬/폴리이미드의 필 접착강도(peel adhesion strength)를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 플라즈마 처리를 하지 않은 경우, 폴리이미드에 대한 크롬의 필 접착강도는 매우 낮은 값( $\sim 3 \text{ g/mm}$ )을 보여 주고 있다. 그러나 in situ 알곤 또는 산소 고주파 플라즈마 처리에 상관없이 그 처리 초기에 필 접착 강도는 매우 급격히 증가한 다음 어느 시간 이상에

서 일정한 값으로 유지되었다. 더욱 긴 시간 플라즈마 처리 하여도 크롬/폴리이미드의 접착력은 더 이상 증가하지 않았다. 알곤 플라즈마에 비해 산소 플라즈마 처리한 경우 접착력 증가 경향이 약간 느린 것으로 나타나는데, 이는 플라즈마 생성 기체에 따른 폴리이미드 표면과 그 위에 증착되는 금속 사이의 계면 반응이나 또는 흡착된 기체층의 제거등의 차이가 필 접착 강도에 영향을 미치기 때문으로 생각된다.<sup>8)</sup> Oh<sup>9)</sup>등이 측정한 크롬/폴리이미드의 필 접착강도는 본 실험의 결과보다 약간 높은  $140\text{g/mm}$ 정도의 값을 보여주고 있는데, 이는 사용한 폴리이미드의 종류 및 두께, 금속층의 두께, 표면 전처리의 차이등이 다르기 때문으로 생각된다.

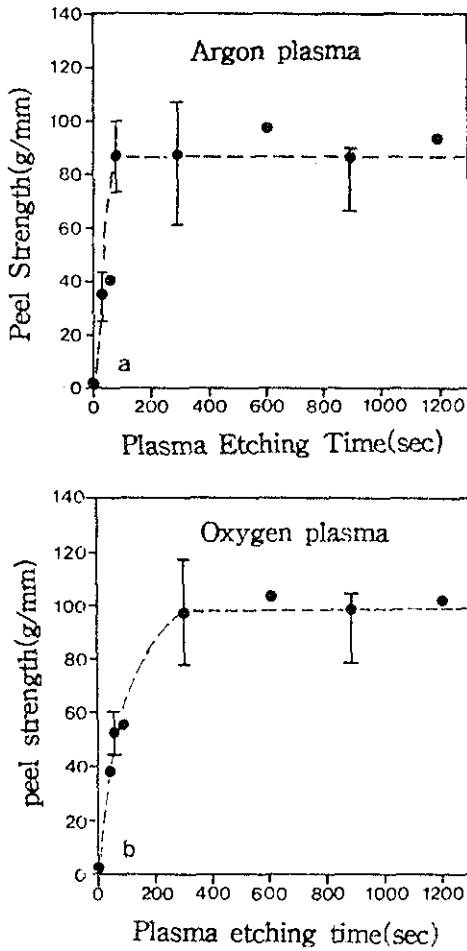


Fig. 5. The variation of peel adhesion strength of the Cr to polyimide as a function of RF plasma etching time prior to metal deposition.

(a) Ar-plasma (b) Oxygen-plasma

3.3. 떼어낸 크롬쪽 파면의 AES 분석

Fig.6은 플라즈마 처리하지 않은 폴리이미드로 부터 크롬/구리 박막 떼어낸 다음 크롬쪽 파면에서 얻은 Auger 스펙트럼들을 보여 준다. as-peeled 상태의 경우 큰 탄소 피이크와 작은 질소, 산소 피이크가 나타나고, 크롬 피이크도 함께 나타났다. Fig.6a 에서 관찰되는 큰 탄소 피이크나 산소 피이크들은 시편이 분석 장비속으로 이동할 때 대기중에 노출되므로 표면에 흡착된 영향을

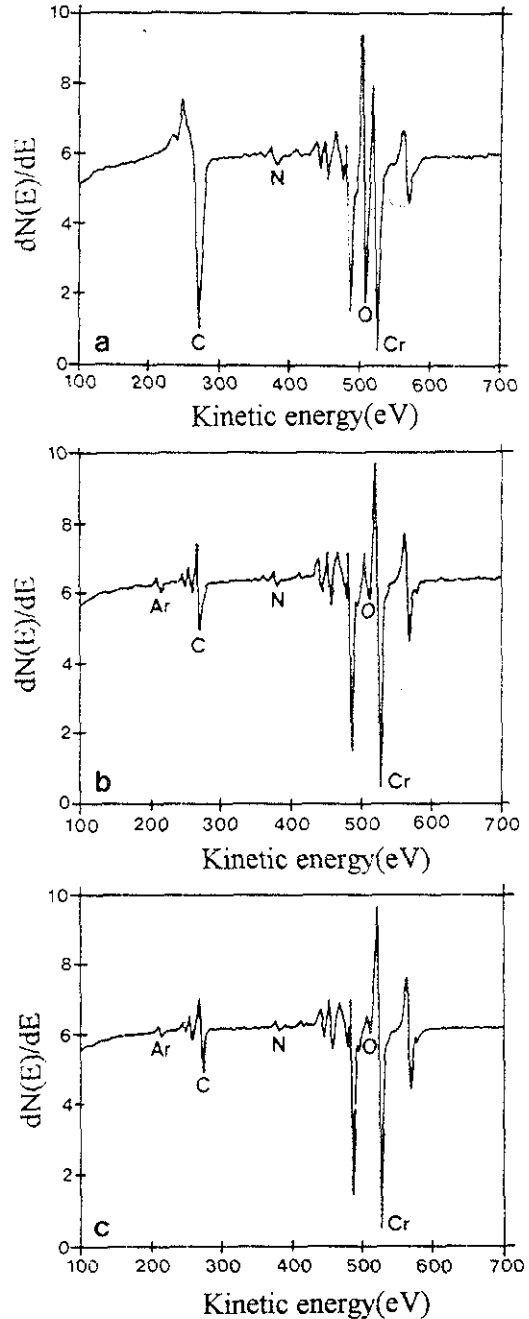


Fig. 6. Auger spectra obtained from Cu/Cr metal strips which were peeled from unmodified polyimide substrates.

(a) as-peeled  
 (b) after ion beam cleaning for 6 seconds  
 (c) after ion beam cleaning for 12 seconds.

부분적으로 포함하고 있다.<sup>12)</sup> 따라서 AES 챔버 내에서 6초 동안 알곤 이온 빔을 사용하여 세척하였으며, 세척된 후 Auger 스펙트럼은 Fig.6b에 나타내었다. 더욱 긴 시간 알곤 이온 빔 세척하여도 큰 크롬 피이크와 탄소, 질소, 산소 피이크가 함께 나타나고 있다(Fig.6c). 즉 탄소, 질소, 산소는 Fig.1에서 보여주는 것처럼 폴리이미드의 주성분이므로 떼어낸 크롬/구리 박막 때에 폴리이미드가 붙어 있다는 것을 의미한다. 즉, 파괴 경로(failure of locus)는 부분적으로 폴리이미드 내부로 진행했다는 것을 의미한다. 또 한가지 중요한 점은 알곤 이온 빔 세척 전과 후의 Auger 스펙트럼에서 탄소 피이크의 모양이 다르다는 것이다. 이런 탄소 피이크의 모양 변화는 계면에서 폴리이미드의 탄소가 그 위에 증착되는 크롬과 반응(Cr-C 결합)하여 크롬-탄화물 상(phase)을 형성할 때 일반적으로 관찰된다.<sup>14,19)</sup>

300초 동안 알곤 고주파 플라즈마 처리(예칭)된 폴리이미드로부터 크롬/구리 박막 때를 떼어낸 다음 그 표면에서 얻은 Auger 스펙트럼을 Fig.7에 나타내었다. 이 결과는 플라즈마 처리되지 않은 폴리이미드 기판에서 얻은 결과와 거의 비슷한 모양을 보여주고 있으나, 알곤 이온 빔으로 동일한 시간 동안 세척된 경우 크롬 피이크에 대한 상대적인 탄소 피이크의 비가 더욱 큰 것을 알 수 있다(Fig.6b와 7b의 탄소 피이크 비교). 이러한 차이는 플라즈마 처리되지 않은 시편보다 플라즈마 처리 시간이 큰 경우 크롬쪽 표면에 더욱 많은 폴리이미드가 붙어 있다는 것을 의미한다. 플라즈마 처리되지 않은 폴리이미드와 크롬의 반응은 매우 제한된 지역(localized area)에서 일어난 반면에 플라즈마 처리된 폴리이미드의 경우 크롬과의 반응성이 더욱 증가하여 계면 반응<sup>12)</sup>이 많아지고 금속 박막 때가 분리될 때 크롬에 붙어 있는 폴리이미드의 양이 많아진 것을 의미한다. Fig.8은 떼어낸 크롬/구리 박막 때의 크롬쪽 표면에서 박막의 두께 방향으로 알곤 이온 빔 세척하는 시간의 함수로 272 (eV) 부근의 탄소 주 피이크와 527(eV)의 크롬 주 피이크의 비(탄소/크롬 peak-to-peak ratio)를 나타내었다. 금속 증착 직전 폴리이미드 표면을 in situ 알곤 고주파 플라즈마 처리하는 시간이 길어질수록 크롬 피이크에 대한 탄소 피이크의 상대적인 높이 비가

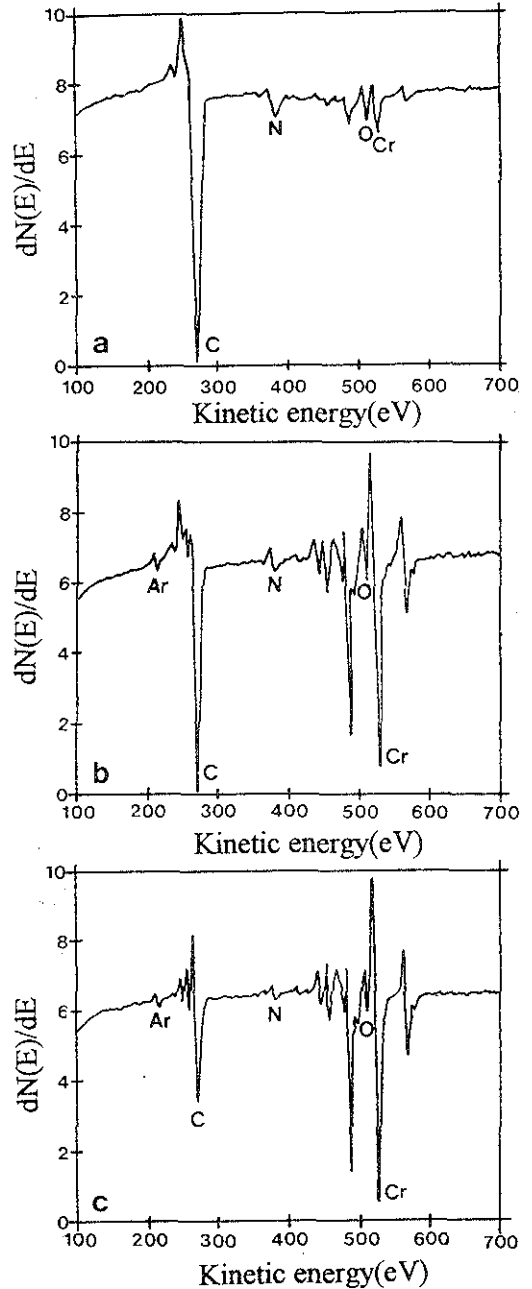


Fig. 7. Auger spectra obtained from Cu/Cr metal strips which were peeled from polyimide substrates Ar-plasma modified for 300 seconds.

- (a) as-peeled
- (b) after ion beam cleaning for 6 seconds
- (c) after ion beam cleaning for 12 seconds.

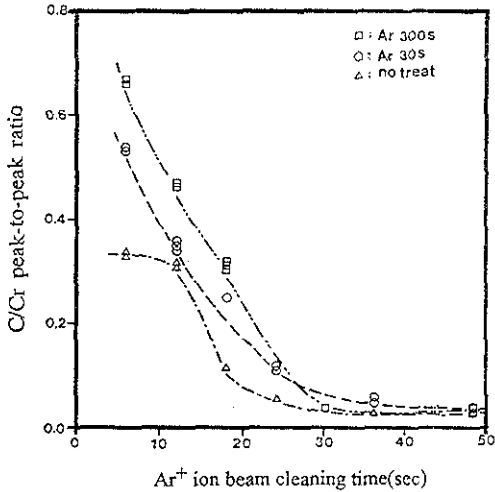


Fig. 8. The variation of C/Cr peak-to-peak ratio obtained from the peeled Cr surfaces as a function of Ar<sup>+</sup> ion beam cleaning time. The polyimide surface was Ar-plasma modified. (Using the carbon-1s peaks at 272 eV)

더욱 증가한다. 이것은 폴리이미드 표면을 플라즈마 처리하면 크롬과 폴리이미드 사이의 반응성이 증가하여, 떼어낸 크롬/구리 박막 띠의 크롬쪽 파면에 더욱 많은 양의 폴리이미드가 붙어서 떨어진다 것을 의미한다.

산소 플라즈마로 300초 동안 처리한 경우의 Auger 스펙트럼도 플라즈마 처리하지 않은 경우보다 크롬에 대한 탄소 피이크 비가 더욱 높게 나타날 뿐만 아니라 탄소 피이크의 모양도 전형적인 탄화물 형성을 보여주고 있었다. Fig.9는 금속 증착 직전 산소 플라즈마로 300초 동안 처리한 시편에서 폴리이미드 기판으로 부터 크롬/구리 박막 띠를 떼어낸 다음 크롬쪽 파면을 박막 두께 방향으로 알곤 이온 빔 세척한 시간의 함수로 크롬에 대한 탄소의 피이크-대-피이크 비를 나타낸 것이다. 플라즈마 처리하지 않은 경우에 비해 산소 플라즈마 처리 시간이 많은 경우 떼어낸 크롬쪽 파면에서 관찰되는 탄소의 상대적인 양이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 알곤 플라즈마 처리한 시편과 비슷한 결과로 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 떼어낸 크롬쪽 파면에 폴리이미드가 많이 붙어서 떨어지고 있음을 보여 주고 있다. 산소 플라즈마 처리한 결과에 대해서는 다른 논문

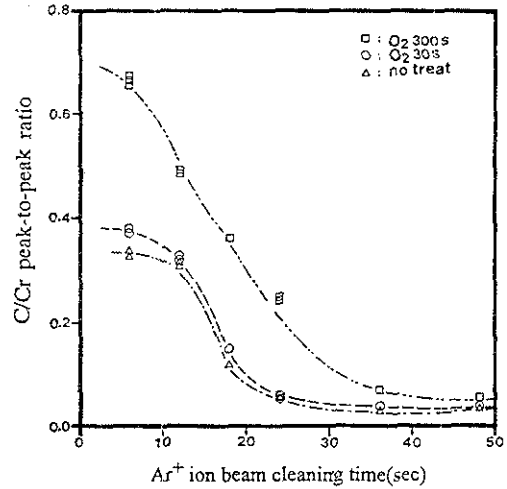


Fig. 9. The variation of C/Cr peak-to-peak ratio obtained from the peeled Cr surfaces as a function of Ar<sup>+</sup> ion beam cleaning time. The polyimide surface was oxygen plasma modified. (Using the carbon-1s peaks at 272 eV)

에 자세히 언급될 것이다.

### 3.4. 떼어낸 박막 금속 띠의 XRD 분석

크롬/폴리이미드의 필 접착 강도는 폴리이미드로 부터 크롬/구리 박막 띠를 분리시키는데 필요한 전체 힘으로 정의되며,<sup>21)</sup> 이는 근본적으로 박막과 기판사이의 접착력 크기에 의존 한다. 그러나 실제의 경우 금속 박막 띠는 필링(peeling)되는 중이거나 또는 그 후에 하중을 제거시키면 항상 구부러지는 현상을 발견할 수 있다. 이 현상은 크롬/구리 박막 띠가 떨어질 때 소성 변형을 받고 있다는 것을 의미한다. 그러므로 실제로 측정된 필 접착 강도는 새로운 파면을 생성시키는데 필요한 표면 에너지와 박막 띠가 떨어질 때 받는 소성 변형 에너지의 합으로 표시할 수 있다.<sup>21)</sup> 그러므로 실제로 측정되는 필 접착 강도로 부터 계면 접착력을 표시하기 위해서는 크롬/구리 박막 띠가 받은 소성 변형에 대한 정보를 알아야만 한다. 떼어낸 금속 박막 띠의 소성 정도를 정량화하는 방법은 아직 알려져 있지 않고 배면 반사 핀홀 사진법(back reflection pin hole)이나 디프랙토미터(diffractometer)법등으로 상대적인 소성 정도를 비교할 수는 있다.<sup>22)</sup>

Fig.10은 알곤 플라즈마 처리된 시편에서 떼어낸 크롬/구리 박막 때의 소성 변형된 정도를 알기 위하여 구리 (331) 회절선에 대한 x-선 회절 실험 결과를 나타낸 것이다. 배면 반사 핀홀 사진에서 (331) 회절환(Debye-ring)의 미세한 피이크 분리를 명확하게 보기 어려워 디프랙토미터법으로 조사한 것이다. 플라즈마 처리되지 않은 폴리이미드로부터 떼어낸 크롬/구리 박막 때의 (331) 회절선은 x-선 원의  $Cu-K\alpha_1$ 과  $Cu-K\alpha_2$ 의 미소한 파장 차이로 뚜렷한 피이크 분리가 일어나고 있다( $K\alpha$ -doublet). 즉 접착력이 작은 경우 금속 박막 때가 떨어질 때 소성 변형을 거의 받지 않아 박막 때의 (331)면의 면간 거리( $d_0$ )와 비슷한 면간 거리를 갖는 면들은 거의 생성되지 않았다. 이에 반하여 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 떼어낸 금속 박막 때의 (331) 회절선은 하나의 피이크로 나타났다. 플라즈마 처리 시간이 어느 시간까지 증가할수록 필 실험시 크롬/구리 박막 때는 큰 소성 변형을 받게되므로 (331) 면은 소성 변형을 받지 않았을 때의 면간거리( $d_0$ )와 비슷한 여러 면들이 생길 것이다. 그러므로  $K\alpha_1$ 과  $K\alpha_2$ 에 의한 회절선의 line broadening이 증가하여 피이크는 서로 겹쳐져 하나의 큰 피이크로 나타난 것이다. 알곤으로 300초 처리한 시편과

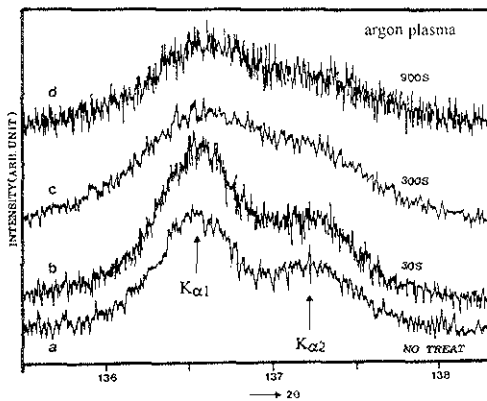


Fig. 10. Diffractometer traces of the Cu(331) line of the peeled Cu/Cr strips.

- (a) unmodified
- (b) Ar-plasma modified polyimide substrate for 30seconds.
- (c) 300 seconds
- (d) 900 seconds.

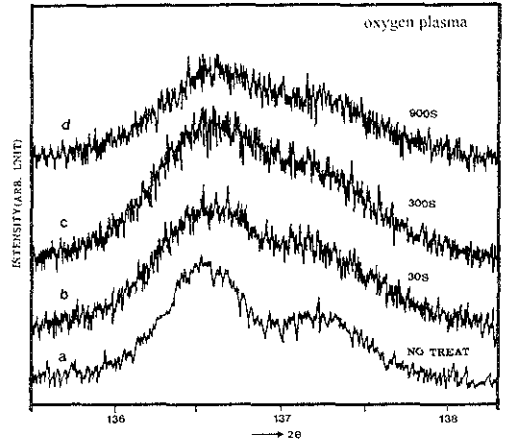


Fig. 11. Diffractometer traces of the Cu(331) line of the peeled Cu/Cr strips.

- (a) unmodified
- (b) Oxygen plasma modified polyimide substrate for 30 seconds.
- (c) 300 seconds
- (d) 900 seconds.

900초 처리한 시편의 경우 큰 차이가 없다. Fig. 11은 산소 플라즈마 처리된 시간이 증가할수록 플라즈마 처리되지 않은 시편에 비해 폴리이미드에서 떨어진 크롬/구리 박막 때의 소성 변형량이 많아지고 있음을 보여 준다. 이 경향은 알곤 플라즈마 처리된 경우와 비슷하였다.

#### 4. 고 찰

폴리이미드 표면을 플라즈마나 이온 빔 처리하면 폴리이미드 표면의 이방성 에칭으로 표면이 거칠어질(texture 조직) 수 있다.<sup>15,16) Chang<sup>23)</sup>이나 Kim<sup>24)</sup>등에 의하면 이런 폴리머의 표면 거칠기 증가가 금속 폴리머의 접착력 향상의 주 원인이 될 수 있다고 하였다. 본 실험의 경우 플라즈마 에칭되지 않은 폴리이미드 표면이나 알곤으로 20분 동안 에칭된 폴리이미드 표면은 고배율 SEM으로 관찰했음에도 불구하고 큰 변화를 관찰할 수 없었다(Fig.4). 그러나 알곤 플라즈마로 20분 동안 처리한 시편에서 접착력은 매우 큰 값으로 증가하였다(Fig.5a 참조). 산소 플라즈마 에칭한 경우 5분 이상으로 에칭할때 폴리이미드 표면에 나타난 용기 형태의 굴곡이 점점 넓어지고 또한 깊어지고</sup>



있으나 접착력은 5 분 이상의 산소 플라즈마 처리 시간에서 거의 변화가 없었다. 이런 결과들은 플라즈마 처리로 인한 접착력 증가가 폴리이미드 표면거칠기와 큰 상관 관계는 없는 것으로 보인다.

한편, 흡착된 불순물의 제거<sup>6)</sup>에 의하여 또는 약한 폴리머 표면층의 제거<sup>26)</sup>로 인하여 금속층과 폴리머 사이의 결합을 좋게하여 접착력 향상을 가져올 수 있다고 하였다. 본 실험에서 Table 2는 플라즈마 처리한 표면을 다시 대기중에 한 시간 동안 노출시켜 불순물 기체들을 재흡착 시킨 후 측정된 접착력 변화를 나타내었다. 알곤 플라즈마 처리 후 재흡착 시킨 경우 접착력의 감소는 약 10% 정도였으며, 산소의 경우 약 50% 정도의 감소를 보였다. 그러나 이 값들은 플라즈마 처리하지 않은 경우(3g/mm)에 비하여 훨씬 높은 값이다. Table 1에 의하면 약 30초 정도의 짧은 시간 동안 산소 플라즈마 에칭시 폴리이미드 표면층은 10 ~ 16nm 정도가 에칭된다. 그러므로 30초 정도만 플라즈마 에칭 하여도 폴리이미드 표면에 흡착된 기체층은 거의 제거된다. 그러나 Fig.5b에서 보듯이 30초 이상의 플라즈마 처리 시간에서도 크롬/폴리이미드의 접착력이 증가하고 있다. 결국 이런 접착력 증가는 폴리이미드 표면에 흡착된 불순물 기체의 제거나 또는 낮은 강도를 갖는 폴리이미드 표면층의 제거등으로 설명하기는 어렵고, 다른 요인이 작용하고 있음을 의미한다.

Table 2. Effect of recontamination of polyimide surface on the adhesion of Cr to polyimide.

plasma treatment	holding in air after plasma treatment	peel strength(g/mm)
no treatment	none	~3
argon 300(sec)	none	85
	1 hr	78
oxygen 300(sec)	none	96
	1 hr	55

알곤 플라즈마 또는 알곤 이온 빔으로 폴리이미드 표면을 처리하면 크롬/폴리이미드의 접착력이 향상되는데, 이는 플라즈마 처리에 의해 폴리이미드의 carbonyl 결합(C=O)이나 C-N 결합이 끊어져 표면에 보다 많은 탄소가 노출된다.<sup>6,26-28)</sup> 본 실험의 경우 Fig.8에서 관찰되는 것 처럼 플라

즈마 처리 시간이 증가할수록 크롬에 대한 탄소의 상대적인 양이 증가하였고, Fig.7에서는 Cr-C 결합을 보여주고 있다. 또한 Dunn<sup>8)</sup>, Onuchi<sup>29)</sup>, Bodo<sup>25)</sup>등에 의하면 carbonyl bond의 탄소와 크롬이 우선적으로 반응한다고 하였다. 따라서 알곤 플라즈마 처리는 폴리이미드 표면을 활성화 시키고 이것이 크롬과의 반응을 증가시켜 접착력이 향상된 것으로 보인다. Freilich<sup>30)</sup>등의 XPS 실험 결과에 의하면 Ti/폴리이미드 계에서 Ti-O 결합 뿐만아니라 Ti-C 결합을 관찰하였다. 본 실험의 경우 AES 결과에서 Cr-O의 결합을 관찰할 수는 없었으나 Cr-O 결합의 가능성은 충분하다. 또한 산소 플라즈마 처리한 결과에서도 Cr-C의 결합이 증가했음을 보여주었다(Fig.9 참조). 폴리이미드 표면을 산소 플라즈마 처리하면 carbonyl 결합은 오히려 조금 증가하거나 또는 거의 변화가 없는 것으로 알려져 있다.<sup>6,7)</sup> 그럼에도 불구하고 본 실험의 경우 산소 플라즈마 처리는 폴리이미드와 크롬의 반응성을 증가시켜 Cr-C과 같은 결합을 증가시킨 것으로 보이며, 이것이 접착력 향상의 주원인으로 생각된다.

플라즈마 처리에 의한 크롬/폴리이미드의 필 접착력의 증가를 앞에서 언급한 흡착된 기체층의 제거나 계면 반응만으로 설명하기는 어렵다. 금속/폴리머의 접착력은 true interfacial bond strength, 박막이나 기판의 두께등에 영향을 받을 수 있다.<sup>21)</sup> 본 실험의 Fig.10과 11에서 보여준 것처럼 박막이나 기판의 두께등은 같을지라도 peeled metal strip의 소성 변형된 정도가 플라즈마 처리에 따라 차이가 나는 것은 true interfacial bond strength가 플라즈마 처리로 증가하기 때문이다. 특히 플라즈마 처리 초기에 필 접착력이 급격히 증가하였는데, 이는 작은 true interfacial bond strength의 변화에도 peeled metal strip이 큰 소성 변형을 받기 때문이다.

이상의 결과들로 부터 플라즈마 처리 시간의 증가에 따른 크롬/폴리이미드의 필 접착강도의 증가는 주로 계면 반응의 증가, 흡착된 불순물의 제거 및 필 실험시 이로 인한 크롬/구리 박막의 소성 변형량의 변화에 의해 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

플라즈마 처리에 의한 크롬/폴리이미드의 접착력 변화를 AES 분석을 통하여 조사하였다. 플라즈마 처리하지 않은 경우 접착력이 매우 낮은 3g/mm이하의 값을 보였으나, 플라즈마 생성 기체의 종류에 관계없이 처리 시간이 5분이상 이면 90 ~ 100g/mm정도의 높은 값을 나타내었다. 플라즈마 처리에 의한 크롬/폴리이미드의 접착력 증가의 중요한 요인은 주로 계면에서 크롬과 폴리이미드 사이의 계면 반응과 폴리이미드 표면에 흡착된 기체층을 제거시키는 것이었다. 반면에 기판의 표면 거칠기에 의한 기계적인 고착의 효과는 매우 미약한 것으로 보였다. 계면 반응은 폴리이미드 내부의 입내 파괴를 야기시키고, 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 계면 반응이 증가하여 때어낸 크롬쪽 표면에 더 많은 폴리이미드가 붙어서 떨어진 것을 탄소와 크롬 주 피이크 비로 부터 확인할 수 있었다. 탄소와 크롬 주 피이크 비가 높을수록 접착력은 증가하였다. x-선 회절 실험 결과에 의하면 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 때어낸 구리 박막의 (331)선의 피이크 분리가 줄어들어 하나의 피이크로 합체되어 나타났다. 이는 플라즈마 처리하지 않은 시편에 비해 플라즈마 처리 하면, 때어낸 크롬/구리 박막이 더 많은 양의 소성 변형을 받는다는 말이다. 따라서 실제로 측정된 필 접착 강도는 플라즈마 처리에 의하여 큰 증가를 보였는데, 이는 계면 반응의 증가로 인한 계면 강도의 증가와 이로 인해 크롬/구리 박막이 떨어질 때 소성 변형을 보다 많이 받기 때문이다.

## 후 기

본 연구는 1991년도 교육부 학술 연구 조성비에 의해 수행 되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. R. J. Jensen, T. P. Cummings, and H. Vora : IEEE Trans. on CHMT-7, (1984) 384
2. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski : Microelectronics Packaging Handbook, A. G. Klopfenstein(ed.), VNR, NY, (1989) 714
3. N. J. Chou and C. H. Tang : J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 751
4. Y. Momose, M. Noguchi and S. Okazaki : Nucl. Instr. Methods, B39 (1989) 805
5. T. S. Oh, S. P. Kowalczyk, D. J. Hunt and J. Kim : J. Adhesion Sci. Technol., 4 (1990) 119
6. R. Flitsch and D.-Y. Shih : J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) 2376
7. K.-W. Paik, A. L. Ruoff : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 154 (1989) 21
8. M. J. Vasile and B. J. Bachman : J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 2992
9. P. O. Hahn, G. W. Rubloff, and P. S. Ho : J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 756
10. J. L. Jordan, P. N. Sanda, J. F. Morar, C. A. Kovac, F. J. Himpfel, and R. A. Pollak : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 1046
11. P. Bodo and J. J. Sundgren : J. Appl. Phys., 60 (1986) 1161
12. Tag-Gyeong Chung, Young-Ho Kim, and Jin Yu, accepted to J. Adhesion Sci. Technol., (1993)
13. P. S. Ho, P. O. Hahn, J. W. Bartha, G. W. Rubloff, F. K. Legoues, and B. D. Silverman : J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 739
14. B. K. Furman, D. Neugroschl, and S. Purushothaman : Metallized Plastics II, K. L. Mittal(ed.), Plenum Press, NY, (1991) 437
15. J. H. Cross, M. W. Lemay, and D. J. McClure : J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 495
16. W. E. Vanderlinder and A. L. Ruoff : J. Vac. Sci. Technol., B6 (1988) 1621
17. J. L. Vossen and W. Kern(ed.) : Thin Film Processes, AP, NY, (1978) 498
18. D. S. Dunn, J. L. Grant, and D. J. McClure : J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 1712
19. M. A. Smith and L. L. Levenson : Phys. Rev., B16 (1977) 1365
20. 정태정 ; 박사학위논문, 한국과학기술원 (1993)

21. K. -S. Kim and N. Aravas : Int. J. Solids Structures, 24 (1988) 417
22. B. D. Cullity(ed.) : Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley, California, (1978) 285
23. C. -A. Chang, J. E. E. Baglin, A. G. Schrott and K. C. Lin : Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 103
24. Y. -K. Kim, C. -A. Chang, A. G. Schrott, J. Andreshak, and M. Cali : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 154 (1989) 323
25. P. Bodo and J. -E. Sundgren : J. Vac. Sci. Technol., A6 (1988) 2396
26. B. J. Bachman and M. J. Vasile : J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 2707
27. G. Marletta, S. Pignataro, and C. Oliveri : Nucl. Instr. Methods, B39 (1989) 792
28. K. S. Sengupta and H. K. Birnbaum : J. Vac. Sci. Technol., A9 (1991) 2928
29. F. S. Ohuchi and S. C. Freilich : J. Vac. Sci. Technol., A4 (1986) 1039
30. S. C. Freilich and F. S. Ohuchi : Polymer, 28 (1987) 1908