

XPS를 이용한 Cu/Polyimide 계면에 관한 연구: 상온에서 증착한 Cu의 초기성장과정(I)

이연승 · 황정남

연세대학교 물리학과
(1997년 6월 2일 접수)

Study on the Cu/polyimide interface using XPS: Initial growth of Cu sputter-deposited on the polyimide at room temperature (I)

Youn-Seung Lee and Chung Nam Whang

Department of Physics, Yonsei University, Seoul 120-749
(Received June 2, 1997)

요 약 - 상온에서 polyimide 위에 증착한 Cu의 초기성장 과정과 Cu/polyimide의 계면의 형태에 관하여 XPS를 이용하여 관찰하였다. Polyimide 위에 Cu가 증착됨에 따라, 초기단계에는 강한 결합의 Cu-N-O complex가 주가 되어 Cu/polyimide 계면을 형성하고, Cu의 증착두께가 증가함에 따라, 약한 결합의 Cu 산화물에서 서서히 metallic Cu로서 성장하는 것을 볼 수 있었다. 이상의 결과들을 통해, Cu/polyimide의 계면은 Cu-N-O complex와 Cu 산화물이 혼합되어 있는 형태이며 polyimide 표면에 가까울수록 Cu-N-O complex가 주가 되고, Cu 쪽에 가까울수록 Cu 산화물이 주가 되는 형태를 이루고 있다는 것을 알 수 있었다.

Abstract - We investigated the initial growth mode of Cu deposited on polyimide at room temperature using x-ray photoelectron spectroscopy. We could find that when Cu is sputter-deposited on the polyimide, Cu-N-O complex of strong interaction is mainly formed first, Cu-oxide of weak interaction is formed successively, and then finally metallic Cu grows. From these results, we could conclude that Cu/polyimide interface consists of Cu-N-O complex and Cu-oxide.

1. 서 론

Pyromellitic-dianhydride-oxydianiline(PMDA-ODA) polyimide는 열적 화학적 안정성이 우수하며, 유전상수가 낮으며, 절연성이 높기 때문에[1,2], 초고집적회로(ULSI: Ultra Large Scale Integration)의 다층배선구조에서 신호 전달 속도를 증가시키고 cross-talk을 줄이기 위한 중간 절연성 박막으로 사용되어 왔다[3]. 이 절연성 박막 위에 얇은 금속박막을 증착하여 초고집적 소자의 배선구조를 형성시키는데 있어서, 전도성 금속과 polyimide 사이의 계면 특성은 소자제조공정, 소자의 수명, 신뢰도 등에 큰 영향을 미친다. 그러므로 polyimide와 금속박막 사이의 계면 특성은 매우 중요하게 인식되었다. 그 계면은 열처리 공정과정 및 열응력(thermal stress) 또는 부식제를 이

용한 후공정처리 중에도 박리되지 않도록 계면접합력(adhesion) 면에서도 좋은 특성을 갖고 있어야 한다. 이러한 두 물질 사이의 계면접합력은 계면에서의 화학적 결합상태와 밀접한 관계가 있다.

전도성 금속으로서 연구·사용되고 있는 물질에는 Al[4], Cu[5,6,7], Ag[8], W[9] 등이 있다. 그 중 Cu는 Al에 비해 비저항($1.67 \mu\Omega\text{cm}$)이 작고, 녹는 점이 높으며, 전기적 이동(electromigration) 특성이 우수하여, 차세대 초고집적 회로의 배선재료로서 각광을 받고 있다. 지금까지 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), UPS(UV photoemission spectroscopies) 등을 이용한 polyimide와 Cu 박막사이의 계면에 대한 많은 연구가 있었지만[10-13], 아직까지 Cu/polyimide 계면에서의 화학적 결합상태가 명확하게 규명되지는 않았다.

본 연구에서는 상온에서 polyimide 위에 Cu를 *in-situ*로 조금씩 증착하면서 polyimide 위에서 Cu 증착에 따르는 화학 결합상태의 변화를 XPS를 이용하여 관찰함으로써, polyimide 위에서 Cu의 초기성장과정에 대하여 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Dupont사에서 제작한 pyromellitic dianhydride-oxydianiline(PMDA-ODA) polyimide (Kapton[®]: [C₂₂N₂O₅]_n)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 시료는 polyimide의 기본구조인 C:N:O≃22:2:5의 원자 조성비를 가지고 있음을 XPS를 이용하여 확인하였다. 초기 진공도(base pressure)가 $\sim 1 \times 10^{-10}$ Torr인 UHV 챔버 속에서, 3 keV의 Ar⁺ 이온을 이용한 스퍼터링 증착장치를 사용하여 Cu(99.99%)를 $\sim 1 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 속도로 polyimide 위에 증착한 후, *in-situ*로 XPS를 이용하여 C(1s), N(1s), O(1s), Cu(2p) core-level과 Cu LMM Auger 스펙트럼들을 얻었다. Cu의 증착두께의 변화는 Cu의 조성비와 탄소 조성비의 비 즉, Cu/C의 비로서 표시하였다.

상온에서 Cu가 증착되기 전후 polyimide의 표면 화학 성분변화를 보기 위해 사용된 XPS 장비는 PHI 5700이다. X-선원은 단일파장 Al K α (1486.6 eV)를 사용하였고, 광전자의 에너지를 분석하기 위한 반구형 에너지 분석기의 pass energy는 23.5 eV였다. 전기적으로 절연체인 polyimide 분석시 발생할 수 있는 charging 효과를 제거하기 위하여 전자선 중화장치를 사용하였다. 그리고 core-level의 결합에너지는, 순수한 polyimide에 대해서는 carbonyl O1s(532.3 eV), 그리고 Cu 증착 후에는 Cu 2p_{3/2}(932.6 eV)를 기준으로 모든 피크를 보정하였다[9]. Cu 증착 전후의 polyimide 표면의 C, N, O, Cu의 원자 조성비는 PHI사의 PC-ACCESS Multitechnique V6.0E를 이용하여 C, N, O, Cu 스펙트럼의 면적을 계산함으로써 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Polyimide 위에 *in-situ*로 스퍼터링 증착방법에 의해 Cu를 조금씩 증착시킴에 따르는 계면에서의 화학결합 상태의 변화에 대하여 XPS를 이용하여 살펴보았다. Fig. 1은 Cu/polyimide 계에 대한 XPS C(1s) 스펙트럼들

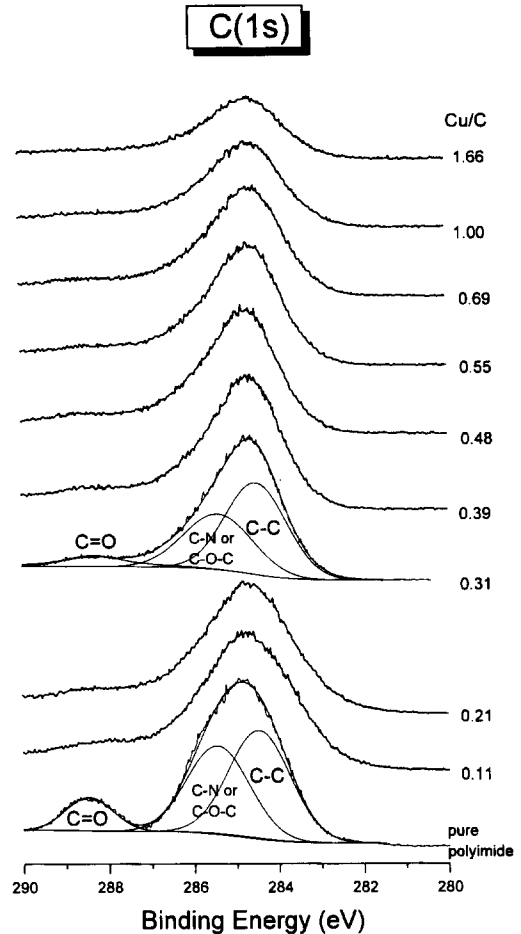


Fig. 1. C(1s) core-level XPS spectra measured during *in-situ* formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at room temperature.

이다. 순수한 polyimide 자체로부터 얻어지는 C(1s) 스펙트럼은 ODA 영역의 C-C 결합(약 284.5 eV), ether 산소에 결합된 탄소원자(C-O-C 결합)와 PMDA 영역의 C-N 및 C-C 결합이 중첩(약 285.5 eV)되어 있는, 그리고 carbonyl 탄소, 즉 C=O 결합(약 288 eV)에 의한 피크들로 구성되어 있다[14]. Cu 증착에 따르는 polyimide의 이들 피크들의 변화를 보면, Cu의 증착두께(Cu/C의 비)가 증가함에 따라 C=O 결합이 급격히 사라져가고, 285.5 eV의 피크는 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 하지만 ODA 영역의 C-C 결합은 거의 변화가 없다. C=O 및 285.5 eV의 피크는 polyimide의 PMDA 영역으로부터 주로 발생하는 피크로서, 위의 결과는 증착되는 Cu가 주로 polyimide의 PMDA 영역과 반응한다는

것을 의미하며, 그 중에서도 carbonyl 탄소(C=O)와의 반응이 크다는 것을 나타내어 준다. 만일 증착된 Cu가 polyimide의 탄소와 반응하게 된다면, 형성될 수 있는 반응물로는 Cu-C-N complex(CuCN 상 또는 $CuC(CN)_2$ 상)가 있다. 그러나 C(1s) 스펙트럼에서 증착된 Cu가 탄소와 결합되었음을 보여주는 새로운 피이크는 볼 수가 없다. 이러한 결과는 지금까지 Cu-C complex에 대한 XPS C(1s) 스펙트럼에 대한 정보[15]가 없는 것으로 볼 때, 실제 Cu-C complex를 이룬다 할지라도 XPS C(1s) 스펙트럼에서 그 정보를 얻어내기가 힘들다는 것을 의미한다. 결국, C(1s) 스펙트럼으로부터 증착되는 Cu가 polyimide의 PMDA 영역과 반응했는지, 아니면 ODA 영역과 반응했는지에 대한 정보만을 얻을 수 있을 뿐, Cu와 탄소화합물 형성에 대한 정보를 얻기가 힘들다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 Cu 증착에 따른 polyimide의 N(1s) 스펙트럼의 변화를 보여주는 그림이다. 순수한 polyimide의 N(1s) 스펙트럼은 imidic ring에 있는 C-N 결합(약 400.1 eV)으로 이루어져 있다[14]. Cu의 증착두께가 증가함에 따라 질소 피이크가 상당히 넓어지는 것을 볼 수 있다. Cu가 증착되면 imidic ring(C-N) 보다 낮은 결합에너지 쪽에 새로운 피이크가 형성되는데, 이 피이크가 Cu 증착두께의 증가에 따라 증가하는 것으로 보아 Cu와 질소의 반응(Cu-N complex)으로 형성된 것으로 보여진다. 단계별로 보면, 증착두께가 $0.11 \leq Cu/C \leq 0.39$ 영역에서는 이 Cu-N complex의 피이크의 세기가 꾸준히 증가를 하고, Cu/C의 비가 0.39 이상이 되면, 이 피이크의 세기가 거의 변화하지 않는 것을 볼 수 있다. 이것은 Cu의 증착두께가 $Cu/C=0.39$ 이하인 영역에서 polyimide의 성분 중의 하나인 질소와 증착되는 Cu가 꾸준히 반응하고, 그 이상의 영역($Cu/C > 0.39$)에서는 더 이상 Cu가 polyimide의 질소와 반응하지 않음으로서 피이크 형상이 더 이상 변화하지 않는다는 것을 의미한다.

PMDA-ODA polyimide의 기본단위 계는 Fig. 3(a)에서 보여지는 바와 같이 22개의 탄소원자, 5개의 산소원자, 2개의 질소원자로 이루어져 있으며, 이 기본단위 계가 반복적으로 연결되어 있으므로 polyimide 박막을 형성하게 된다. 위의 C(1s) 스펙트럼 결과로부터 polyimide의 PMDA 영역과 Cu가 반응하는 것을 알았다. Polyimide의 PMDA 영역은 C, N, O로 이루어져 있다(Fig. 3(a)의 왼쪽). 지금까지의 연구 발표된 자료들[7,10,16-18]과 Fig. 2의 N(1s) 스펙트럼의 결과를 근거로 하

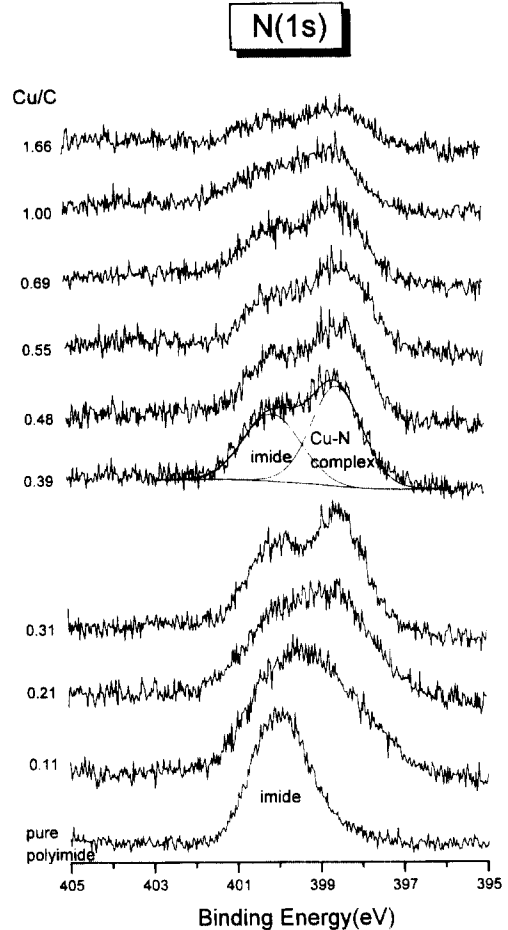


Fig. 2. N(1s) core-level XPS spectra measured during *in-situ* formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at room temperature.

여, Cu와 이들 성분과의 화합물 형성가능성을 생각해 볼 때, Cu-N 화합물과 Cu 산화물 형성의 가능성이 높다. Heat of formation(ΔH) 관점에서 볼 때, Cu-N 화합물 중에는 음으로 상당히 큰 값을 갖는 Cu-N-O complex($\Delta H=-303$ kJ/mole)[19] 형성가능성이 높으며, Cu 산화물로는 비교적 안정상으로 알려져 있는 Cu_2O 상($\Delta H=-169$ kJ/mole) 형성가능성이 유력하다. 이러한 가능성을 고려하여 Cu와 polyimide 계면에서의 반응에 대하여 polyimide의 기본구조와 연결지어, Cu-N-O complex와 Cu 산화물 형성에 대하여 Fig. 3(b)에서와 같은 모델로서 생각해 보았다. Cu-N-O complex 형성과정은 다음과 같이 생각할 수 있다. C, N, O로 구성되어 있는 polyimide에 \sim 수 eV의 에너지를 가진 Cu(스퍼터링 증착

방법을 사용하였기 때문에 증착되는 Cu가 에너지를 가짐)을 조금씩 증착하게 되면, 먼저, PMDA 영역의 결합력이 약한 C-N 과 C-C 결합을 깨뜨리면서 C=O 결합을 떼어낸다. Fig. 3(b) 왼쪽에 나타나는 것처럼, 떨어져 나가는 산소들과 증착되는 Cu가 반응하여 Cu-O 이온결합을 이루게 되고, C=O 결합이 떨어져 나감으로서 형성된 질소 쪽의 dangling 결합에 산소와 이온 결합한 Cu가 자리를 잡게되어 Cu-N 공유결합을 이룸으로서 하나의 Cu-N-O complex를 형성하게 된다는 것이다. 그리고 이때, Cu-O 이온결합으로 인해 carbonyl 결합(C=O)에 변화가 생기는데, Cu가 증착됨에 따라 polyimide의 C=O 결합이 감소되는 것을 보여주었던 C(1s) core-level 스펙트럼의 결과와도 잘 일치한다. 그러나 Fig. 2의 N(1s) 스펙트럼에서 관측되었던 Cu-N complex가 이 모델을 근거로 볼 때, Cu-N-O complex일 가능성이 높기는 하지만 이 N(1s) 스펙트럼만으로는 Cu-N-O complex 존재를 확인할 수는 없다.

Cu 산화물 형성과정에서 Cu₂O 상 형성을 기점으로 볼 때, Cu-N-O complex에 비해 보다 많은 Cu 원자가 필요하다. Fig. 3(b)의 우측 그림과 같이 Cu-O-Cu 이온결합이 이루어지면, 전자이동(electron transfer) 관점에서 볼 때 이온 결합한 산소는 -2가(O²⁻)가 되어 탄소와의 이

중결합을 깨고 떨어져 나가게 된다. 만일 이러한 반응이 실제 일어날 수 있다면, polyimide와 Cu가 결합하는 것이 아니고 오히려 분리되어 떨어져 나가면서 Cu₂O 상을 형성하게 되는 것이 된다. 화학적으로 Fig. 3(b)에서 탄소가 dangling 결합을 갖고 남아있기가 힘들고, 또한 탄소가 원자로서 떨어져 나간다는 것도 불가능하다. 하지만 산소와 탄소가 공유결합의 형태로서 Cu₂O와 C의 약한 결합으로 남게되어 일종의 Cu-O-C complex를 형성한다면 화학적으로 만족하게 된다. A. Ringenbach 등[12]이 polyethylene(PE)과 polyethyleneterephthalate(PET) 위에 Cu를 증착하여 얻은 결과에서도 Cu-O-C complex 형성 가능성을 제시한 바 있지만 확실한 증거자료를 제시하지는 못하였다.

이상의 모델에 의하면, polyimide와 Cu 사이에는 강한 결합의 Cu-N-O complex와 약한 결합의 Cu-O-C complex가 형성되어야 한다. 이 모델에 대한 구체적인 확인을 위해 Cu 증착두께 변화에 따른 polyimide로부터 얻어진 O(1s) 스펙트럼을 관측하였다(Fig. 4). Cu가 증착되기 전의 O(1s) 스펙트럼은 ODA 영역의 ether 산소인 C-O-C 결합(약 533 eV)과 PMDA 영역의 imidic ring에 있는 C=O 결합(약 531.8 eV)의 피이크들로 구성되어 있다[14]. Cu의 증착두께가 증가함에 따라 O(1s) 스펙트럼의 세기가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 Cu가 증착됨에 따라 산소의 전자자유행로(electron mean free path)에 의해 감소도 하지만, 그림의 C(1s) 스펙트럼에서 보인 바와 같이 Cu의 증착두께가 증가함에 따라 PMDA 영역의 C=O 피이크가 급격히 감소하기 때문이라는 것을 알 수 있다. 역시 이 O(1s) 스펙트럼에서도 C(1s) 스펙트럼에서와 마찬가지로 증착되는 Cu가 polyimide의 PMDA 영역과 반응하며, 특히 carbonyl 산소와 많이 반응한다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 2의 N(1s) 스펙트럼에서와 마찬가지로 Cu의 증착두께가 증가함에 따라 피이크가 넓어지는데 이는 보다 낮은 결합에너지 쪽에 새로운 피이크가 형성되었기 때문이다. 이 새로운 피이크는 polyimide와의 계면에서 Cu의 두께가 증가함에 따라 증가하는 것으로 보아 Cu 산화물임에는 틀림이 없다. 이 Cu 산화물은 앞에 제시된 모델로 볼 때, Cu-O-C complex여야 한다. 하지만 이 피이크 위치(530.2 eV)로만 보면 Cu 산화물이 Cu₂O 상으로 보여진다[15]. 모델 상으로 Cu-O-C complex인 Cu 산화물이 Cu₂O 상으로 관측된 것은 Cu-O-C complex에 있어(Fig. 3(b) 오른쪽) Cu₂O와 C가 매우 약하게 결합되어있어 이 탄소와의 결합력이 무시되었기

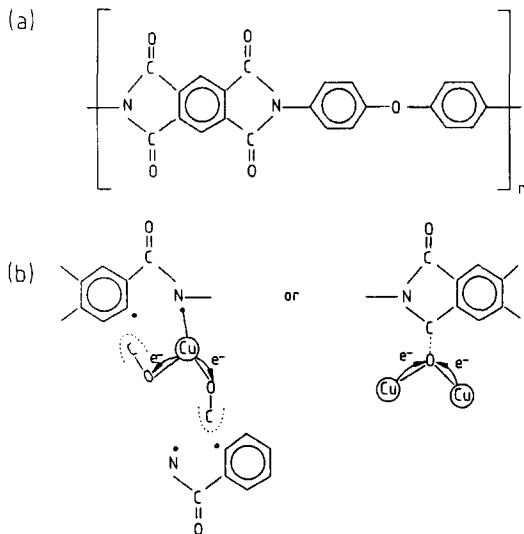


Fig. 3. A proposed model for the interfacial interaction between PMDA-ODA polyimide and Cu during sputtered deposition of Cu on the polyimide. (a) Basic units of the molecular structure of polyimide. (b) Interactions between Cu atoms and polyimide.

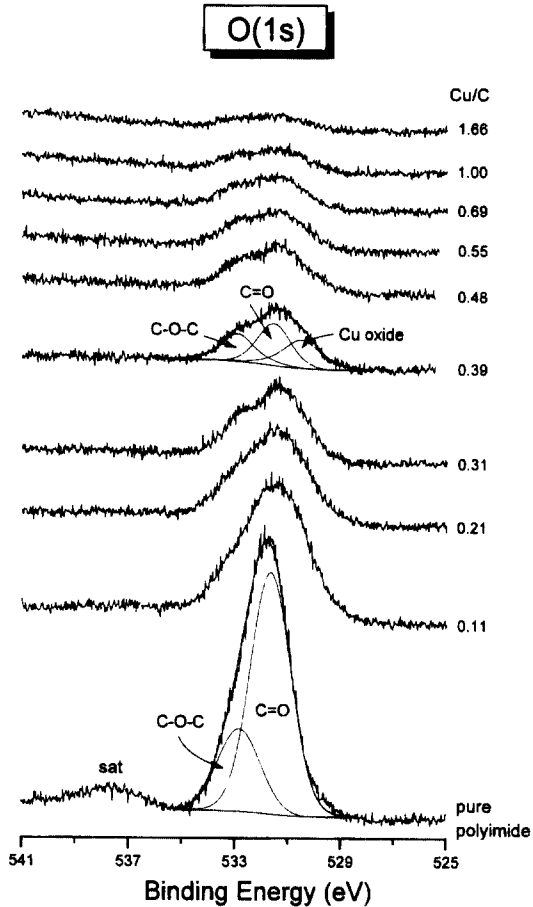


Fig. 4. O(1s) core-level XPS spectra measured during *in-situ* formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at room temperature.

때문인 것으로 생각된다. 결국, O(1s) 스펙트럼에서 Cu 산화물의 형성은 입증되었지만, 이 화합물이 Cu-O-C complex라는 것은 확인할 수 없었다. 이러한 O(1s) 스펙트럼에서 Cu/C의 비가 증가함에 따라 피이크의 세기가 서서히 감소하고, 그 스펙트럼의 모양이 꾸준히 변화하고 있음을 볼 수 있다. 하지만, Cu/C의 비가 0.55 이상부터는 더 이상 그 스펙트럼의 모양이 크게 변화하지 않는 것을 볼 수 있다. 이것은 Cu의 증착두께가 Cu/C=0.55 이하인 영역에서 polyimide의 성분 중의 하나인 산소와 증착되는 Cu가 꾸준히 반응하고, 그 이상의 영역(Cu/C > 0.55)에서는 더 이상 Cu가 polyimide의 산소와 거의 반응하지 않는다는 것을 의미한다.

Fig. 5는 x선 Cu LMM Auger 스펙트럼이다. Cu LMM Auger 피이크는 Cu(2p) core-level 피이크보다 화학적인

변화에 민감할 뿐만 아니라 Cu 화합물에 대한 보다 많은 정보를 지니고 있다. Cu의 증착두께가 증가함에 따라 Cu LMM Auger 스펙트럼의 주 피이크의 위치뿐만 아니라, 모양 또한 아주 다르게 변화하였다. Cu/C가 0.11로 Cu 증착 초기에는 주 피이크의 위치가 대략 571 eV 부근에 나타나고, Cu/C가 0.21로 좀더 Cu가 증착되면 주 피이크의 위치는 ~570 eV로 바뀌게 된다. 그리고 Cu/C가 0.31인 경우에서부터 서서히 568 eV의 피이크가 나타나면서 Cu/C의 비가 증가할수록 이 568 eV의 피이크의 세기가 증가하는 것을 볼 수 있다. Cu LMM Auger 스펙트럼에 있어, 571 eV 부근에 나타날 수 있는 화합물은 Cu-N-O complex가 있다[15]. 이 571 eV의 피이크는 Fig. 2의 N(1s) 스펙트럼의 결과에 나타내어진 Cu-N complex가 Cu-N-O complex였음을 실험적으로 확인시켜주는 것은

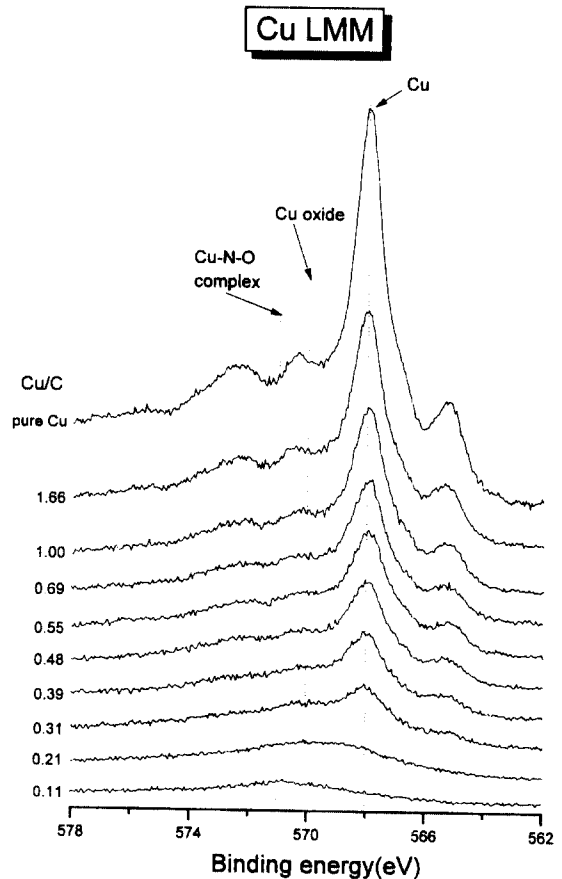


Fig. 5. Cu LMM x-ray induced Auger peaks measured during *in-situ* formation of the Cu/polyimide interface as a function of Cu coverage at room temperature.

로 앞에 제시된 모델과도 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. 또한 polyimide 위에 Cu가 증착되는 초기상태에 가장 주가 되어 형성되는 화합물임을 나타내어준다. 그리고 570 eV 쪽에 나타날 수 있는 화합물은 Cu_2O 상과 Cu-O-C complex가 있다[15]. O(1s) 스펙트럼에서 Cu-O-C complex를 직접적으로 관측할 수 없었던 것과 마찬가지로 Cu LMM Auger 스펙트럼에서도 Cu-O-C complex를 직접적으로 확인하지는 못하였다. 568 eV에 나타나는 피이크는 metallic Cu[15]가 존재함을 말해준다. 이 Cu LMM Auger 스펙트럼의 결과로부터, polyimide 위에서의 Cu 증착에 따르는 계면에서의 Cu 성장과정을 보다 상세하게 단계적으로 알 수 있었다. Cu의 증착 초기(Cu/C=0.11)에는 Cu-N-O complex가 주가 되다가 좀더 Cu가 증착되면 (Cu/C=0.21) Cu 산화물(Cu-O-C)이 많이 형성되고, Cu/C=0.31에서부터는 polyimide와 결합하지 못한 metallic Cu가 조금씩 성장하게 된다. Metallic Cu의 양이 증가할수록 순수한 Cu 스펙트럼의 부 피이크와 Cu 산화물 피이크가 중복되어 명확하게는 구분할 수 없지만, 순수한 Cu 스펙트럼과 비교해 볼 때, Cu/C=0.69 이하의 스펙트럼에는 Cu 산화물 상이 존재함을 알 수 있다.

이상의 결과들을 종합하여 정리하면 Fig. 6과 같은 단면도를 얻을 수 있다. Polyimide 위에 Cu를 증착 시켰을 때, Cu/polyimide의 계면에는, N(1s)와 O(1s) 스펙트럼으로부터 알 수 있는 것과 같이 Cu-N-O complex와 Cu 산화물(Cu-O-C complex)이 초기(Cu/C=0.11)부터 동시에 존재하고, Cu-N-O complex가 존재하는 구간(Cu/C ≤ 0.39 영역: N(1s) 스펙트럼으로부터)은 Cu 산화물이 존재하는 구간(Cu/C ≤ 0.55: O(1s) 스펙트럼으로부터)보다 비교적 좁다. 보다 세부적으로 Cu LMM Auger 스펙트럼의 결과를 이용하면, 초기(Cu/C=0.11)에는 Cu-N-O complex가 좀더 주가 되다가, Cu/C=0.21 이상에서는 Cu-산화물이 보다 주가 되게 된다. 이렇듯 Cu의 증착단계 변화에 따라, polyimide와 Cu의 반응으로 인한 화합

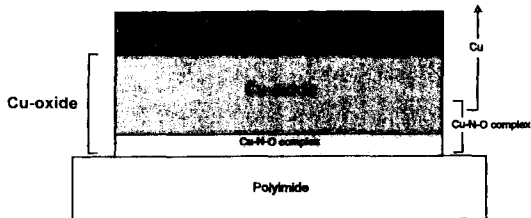


Fig. 6. A proposed cross-sectional shape of the Cu/polyimide interface.

물형성이 구간에 따라 약간의 차이를 보여주고 있다. 이상의 결과는, 상온에서 증착되는 Cu가 polyimide 위에 Cu-N-O complex에서 Cu 산화물로 성장하다가, 더 이상 상호 결합할 N과 O가 Cu 주변에서 사라지게 되면 metallic Cu로 성장한다는 것을 의미한다. Cu 산화물보다 Cu-N-O complex가 초기 성장과정에서 먼저 형성되는 것은 Cu-N-O complex의 heat of formation 값[17]이 -303 kJ/mole로 -169 kJ/mole의 값을 갖는 Cu 산화물(Cu-O-C complex는 Cu_2O 와 carbonyl 탄소와의 약한 결합이므로) 보다 음으로 큰 값을 가져 Cu 산화물 보다 화학반응이 잘 일어나기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 결과적으로, Cu-polyimide 반응에 의한 Cu/polyimide 계면은 Fig. 6에 나타내어지는 것처럼 전체적으로는 Cu-N-O complex와 Cu 산화물이 혼합되어 있는 형태로 이루어져 있지만, polyimide 표면에 가까울수록 Cu-N-O complex가 주가 되고, Cu 쪽에 가까울수록 Cu 산화물이 주가 되는 구조를 이루고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

상온에서 polyimide 위에 Cu를 *in-situ*로 조금씩 증착하면서 polyimide 위에서의 Cu 성장에 따르는 화학 결합상태의 변화를 XPS를 이용하여 관찰함으로써, polyimide 위에서의 Cu의 초기성장 과정에 대하여 조사하였다. 모델상, 증착된 Cu와 polyimide 사이에 형성될 수 있는 화합물로는 강한결합의 Cu-N-O complex와 약한결합의 Cu 산화물인 Cu-O-C complex가 있는데, Cu-N-O complex는 Cu LMM Auger 스펙트럼을 통해 확인할 수 있었지만, 모델로 제시된 Cu-O-C complex에 대해서는 이들 XPS 스펙트럼들로부터는 확인할 수가 없었다.

N(1s) core-level 스펙트럼으로부터, Cu가 증착되자마자 Cu-N-O complex가 형성되는 것을 볼 수 있었으며, 이렇게 Cu-N-O complex가 형성되는 구간은 Cu/C=0.39 이하의 구간으로 계면의 극히 일부영역에만 형성됨을 알 수 있었다. O(1s) core-level 스펙트럼으로부터는 Cu-O-C complex의 존재는 확인할 수 없었지만, Cu가 증착되자마자 Cu 산화물 형성이 분석되었으며, Cu/polyimide 계면에 Cu 산화물이 Cu-N-O complex 형성 구간보다는 좀더 넓게 분포하는 것을 알 수 있었다. X선 Cu LMM Auger 스펙트럼에서는, 전반적인 Cu의 성장과정을 볼 수 있었다. 초기단계에는 Cu-N-O complex가 주가 되어 Cu/polyimide 계면을 형성하고, Cu의 증착두

께가 증가함에 따라, Cu 산화물이 주가 되다가 서서히 metallic Cu로서 성장하는 것을 볼 수 있었다. 이상의 결과들을 통해, Cu/polyimide의 계면은 Cu-N-O complex와 Cu 산화물이 혼합되어 있는 형태로서 polyimide 표면에 가까울수록 Cu-N-O complex가 주가 되고, Cu 쪽에 가까울수록 Cu 산화물이 주가 되는 형태를 이루고 있다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 교육부 지원(과제번호: BSRI-97-2426)과 연세대학교 초미세 표면과학 연구센터의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. E. Sroog, J. Polym. Sci. Macromol. Rev. **11**, 161 (1976).
2. A. M. Wilson, *Polyimides-Synthesis, Characterization and Applications*, K. L. Mittal, ed.(Plenum, New York, 1984) p. 715.
3. R. J. Jensen, J. P. Cummings, and H. Vora, IEEE Trans. Components Hybrids Manuf. Technol. **7**, 384 (1984).
4. M. J. Vasile and B. J. Bachman, J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 2992 (1989).
5. K. W. Paik and A. L. Ruoff, J. Adhesion Sci. Technol. **4**, 465 (1990).
6. H. S. Jeong and R. Cd. White, J. Electr. Spectr. Rel. Phenom. **52**, 447 (1990).
7. R. Haight, R. C. White, B. D. Silverman and P. S. Ho, J. Vac. Sci. Technol. **A6**(4), 2188 (1988).
8. M. Iwaki, K. Yabe, A. Fukuder, H. Watanabe, A. Itoh, and M. Takeda, Nucl. Instrum. Methods, **B80/81**, 1080 (1993).
9. J. O. Olowolafe, J. Li and J. W. Mayer, J. Appl. Phys. **68**(12), 6207 (1990).
10. D. -Y. Shih, J. Paraszczak, N. Klymko, R. Flitsch, S. Nunes, J. Lewis and C. Yang, J. Vac. Sci. Technol. **A7**(3), 1402 (1989).
11. M. C. Burrell, P. J. Codella, J. A. Fontana, J. N. Chera and M. D. McConnel, J. Vac. Sci. Technol. **A** **7**(1), 55 (1989).
12. A. Ringenbach, Y. Jugnet and Tran Minh Duc J. Adhesion Sci. Technol. **9**(9), 1209 (1995).
13. J. Charlier, V. Detalle, F. Valin, C. Bureau and G. Lecayon, J. Vac. Sci. Technol. **A15**(2), 353 (1997).
14. G. D. Davis, B. J. Rees and P. L. Whisnant, J. Vac. Sci. Technol. **A12**(4), (1994) 2378.
15. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Physcial Electronics, Inc. USA, 1995).
16. S. G. Anderson, H. M. Meyer, III and J. H. Weaver, J. Vac. Sci. Technol. **A6**(4), 2205 (1988).
17. P. N. Sanda, J. W. Bartha, J. G. Clabes, J. L. Jordan, C. Feger, B. D. Silverman and P. S. Ho, J. Vac. Sci. Technol. **A4**(3), 1035 (1986).
18. A. Chenite, A. Selmani, B. Lamontagne and A. Yelon, J. Vac. Sci. Technol. **A11**, 2411 (1993).
19. G. H. Aylward and T. J. V. Findlay, *SI chemical data 2nd ed.*, (John Wiley & Sons Australasia PTY. LTD, Sydney, 1971) p. 35.