

폴리이미드박막내에 석출된 구리산화물 관찰을 위한 TEM 시편 제조와 구리산화물 분석

유 영 석 · 김 영 호

TEM specimen preparation for observation of Cu oxides precipitated in the polyimide film and characterization of Cu oxide particles

You, Young Sek and Young-Ho Kim

(Received March, 1995)

ABSTRACT

TEM specimen preparation methods have been examined to characterize Cu oxide particles in the polyimide film. Polyimide films were prepared by coating polyamic acid onto Cu films which had been deposited on TEM-mask and glass substrates and Cu foil, followed by thermal curing. In case of TEM-mask, direct observation was possible without further preparation. In other cases, TEM specimen were made by separating polyimide film from the substrate. Polyimide films were removed from glass and Cu foil by dissolving glass in HF solution and Cu foil in H_2SO_4 solution. TEM-mask observation confirms that fine Cu_2O particles precipitate in the polyimide as a result of reaction of polyamic acid with Cu. However Cu_2O particle reacts with HF and H_2SO_4 solution during dissolving the substrate and interpretation could be misled. It is concluded characterization of Cu_2O particle in polyimide using TEM-mask is better than other methods.

서 론

최근 분자와 bulk 고체의 중간 특성을 가지는 반도체 quantum dot나 nanoparticle에 대한 연구가 되고 있다 (Borrelli *et al.*, 1987; Brus 1983; Wang and Herron, 1991). 전자와 홀이 3차원 potential well안에 국한되어 있으면 전도대와 가전자대가 불연속적인 상태로 분리되며 이런 특성을 응용한 차세대 발광소자나 새로운 형태의 레이저 또는 전기광학 변조기 등의 개발이 시도되고

있다. 이런 반도체 nanoparticle 특성을 가지는 복합물질을 만들기 위해 여러 방법들이 제안되고 있다 (Bawendi *et al.*, 1990; Hilinski *et al.*, 1988; Wang *et al.*, 1988; Yanagida *et al.*, 1990).

Kim 등은 구리위에 폴리아믹산(Polyamic acid)을 피복하고 큐어링하여 구리/폴리이미드(Polyimide, PI)로 이루어진 박막패키지모듈을 만들 때 구리와 폴리이미드의 반응에 의해 두 계면근처의 폴리이미드내에 미세한 Cu_2O 입자가 생성되는 것을 관찰하였다(Burrell *et al.*, 1989; Kim *et al.*, 1988; Kim and Walker *et al.*, 1987;

Kowalczyk et al., 1988). 이런 Cu_2O 입자는 반도체 특성을 띠므로 절연체인 폴리이미드내에 분산된 미세한 Cu_2O 계는 반도체 quantum dot를 이용한 소자에 응용될 수 있을 것이다. 이에 착안하여 본 연구실에서는 얇은 구리박막위에 폴리이미드를 피복하여 미세한 구리산화물을 제조하는 공정에 대한 연구를 수행중이다. 입자의 전기적 특성은 입자의 크기, 분포, 형태 등에 따라 크게 달라지므로 이런 구리산화물 입자를 소자에 응용하기 위해서는 미세구조 분석이 중요하다. 이런 입자는 그 크기가 매우 작으므로 투과전자현미경을 이용하여 분석해야 하는데 여기에는 시편제조가 필수적이다. 본 논문에서는 두께가 $0.1 \mu\text{m}$ 이하의 얇은 폴리이미드내에 분산된 구리산화물 입자를 분석하기 위한 전자현미경 시편제조방법을 검토하고 이를 이용한 입자의 분석에 대해 연구하였다.

재료 및 방법

기판은 TEM-mask와 유리기판 그리고 구리박판을 사용하였다. TEM-mask는 $250 \mu\text{m}$ 두께의 (100) Si wafer 위에 CVD 방법으로 비정질인 Si_3N_4 박막을 60 nm 두께로 증착하고 그 뒷면에는 SiO_2 를 증착하여 패턴닝 (patterning)한 후 이를 etch mask로 이용하여 Si를 선택적으로 에칭하는 과정을 거쳐 제작되며 이를 그림 1에 나타내었다. 유리기판은 슬라이드 유리를 사용하였으며 TCE (Trichloroethylene), 아세톤, 메탄올 그리고 증류수에서 각각 30초씩 초음파세척하였다. 그리고 구리박판 기판은 두께가 0.5 mm인 Cu foil을 사용하였으며 묽은 황산용액으로 표면의 산화막을 제거하고 증류수로 세척하였다. RF 마그네트론 스퍼터 증착장치를 이용하여 구리를 유리기판위에 각각 10 nm, 20 nm, 50 nm의 두께로 증착하였다. 50 nm 정도의 극히 얇은 폴리이미드 (PI) 박막을 형성하기 위해 폴리아미산 (PIQ : BPDA-PDA)과 용매 (NMP : N-Methyl-2-Pyrrolidone)가 1 : 3의 중량비로 혼합된 용액을 스프인코팅방법으로 구리층위에 코팅하였다. 폴리아미산을 피복한 후 hot plate에서 130°C , 30분 동안 열처리하여 용매를 증발시킨 후 관상로를 이용하여 질소분위기에서 100°C , 30분, 150°C , 1시간, 200°C , 30분, 250°C , 30분, 400°C , 1시간으로 단계를 주어 큐어링하였다. 폴리이미드와 두께는 스프인코팅속도로 조절하였다. 또한 유리기판위에 다층박막 시편은 폴리아미산을 유리기판위에 코

팅하고 hot plate에서 용매만을 증발시킨 후에 구리를 증착하고 다시 폴리아미산을 피복한 후 큐어링하여 제작하였다. 위와 같이 시편을 만든 후에 고배율의 광학현미경과 투과전자현미경 (모델명 JEOL 2000EXII, 가속 전압 200 kV)을 사용하여 석출물의 종류, 크기 및 분포도를 분석하였다.

결과 및 고찰

1. TEM-mask를 이용한 석출물 관찰

TEM-mask위에 구리를 10 nm 증착하고 폴리이미드를 50 nm 피복한 시편과 구리를 20 nm 증착하고 위와 같은 두께의 폴리이미드를 피복한 시편의 명시야상을 각각 그림 2(a)와 (b)에 나타내었고 그림 2(b)의 회절패턴을 그림 2(c)에 나타내었다. 구리를 10 nm로 증착한 시편에서 수십 nm의 미세한 석출물과 함께 200 nm 이상의 조대한 석출물이 관찰되었고 20 nm의 구리를 증착한 시편에서도 거의 같은 결과를 보였다. 다만 수십 nm의 석출물이 더욱 조밀하게 분포하고 있으며 부분적으로 크기가 150 nm 정도인 구형의 조대한 석출물을 관찰할 수 있었다. 그림 2(c)의 회절패턴을 분석한 결과 이러한 석출물이 cuprite의 결정구조를 가지는 Cu_2O 임을 알 수 있었으며 순수 구리 (FCC상)는 관찰되지 않았다. 증착된 구리의 두께가 큰 경우 폴리이미드박막 내에 더욱 많은 구리산화물이 석출되어 더 조밀하게 분포하는 것을 알 수 있다. 폴리이미드내의 석출물 형성은 구리박막위에 폴리아미산을 입히는 과정에서 구리표면과 폴리아미산이 반응하여 구리염 (Cu^+ carboxylate complex)이 되어 용매에 녹으며 큐어링과정에서 이미드화되면서 폴리아미산이 폴리이미드로 변할 때 구리염은 Cu_2O 로 석출된다 (Kim et al., 1988; Kowalczyk et al., 1988). 이전의 ultramicrotoming 방법으로 제조한 단면 TEM 시편을 이용한 구리산화물 입자의 분석은 이런 입자가 구리계면 근처에만 생기므로 bulk 구리상의 방해로 받아 분석에 어려움이 있었다. 이런 경우 마이크로 회절 (microdiffraction)에 의해서만 분석이 가능하였다 (Kim et al., 1988). 이에 반해 본 실험에서 행한 TEM-mask를 이용한 구리산화물 입자의 관찰은 이전 방법에 비해 간단하며 명확한 결과를 얻을 수 있었다. 이로서 PI/Cu 계면에 석출된 구리산화물은 Cu_2O 인 것을 다시 한번 확인할 수 있었다.

구리박막은 폴리이미드박막내에 Cu_2O 의 미세한 산화

물로 석출되며 구리층이 두꺼운 경우 석출물도 훨씬 더 조밀하게 분포하였으며 50 nm의 폴리이미드박막에 20 nm의 구리박막이 모두 용해됨을 알 수 있었다. TEM-mask 기판을 사용한 경우 기판 자체를 제작하는 공정이 까다롭지만 기판위에 구리를 증착하고 폴리이미드박막을 형성한 후 TEM용 시편 제조과정없이 직접 TEM 관찰을 할 수 있어 TEM-mask는 이런 입자의 분석에 유용함을 알 수 있다.

2. 광학현미경을 이용한 석출물 관찰

그림 3(a)는 TEM-mask 기판위에 구리를 증착하고 폴리이미드를 피복한 그림 2(b)와 같은 시편을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. TEM-mask 기판의 구멍 가장자리의 간섭현상 때문에 사진의 가운데와 가장자리의 콘트라스트가 차이가 있는 것처럼 보이나 수백 nm의 구형석출물이 전체에 걸쳐 균일하게 분포함을 알 수 있다. 또한 상대적으로 작은 영역을 찍은 전자현미경사진(그림 2(b))에서 조대한 석출물의 분포는 불규칙적으로 보이나 실제로 전체적으로 조대한 입자가 분포하며 그림 2(b)와 3(a)에서 입자간의 거리를 측정하면 대략 $0.5 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 로써 서로 일치하고 있었다. 그림 3(b)는 유리기판위에 구리를 10 nm 증착하고 PI를 50 nm 피복한 시편을 광학현미경을 통하여 관찰한 결과이다. 그림 3(a)와 비슷하게 수백 nm의 석출물이 고르게 분포함을 관찰할 수 있었다. 이런 결과로부터 TEM-mask에서 형성된 Cu_2O 석출물이 유리기판에서도 형성된다는 것을 예상할 수 있다.

광학현미경을 통한 석출물의 관찰은 광학현미경의 해상도의 한계로 인하여 그림 2(b)에서 부분적으로 관찰된 조대화된 수백 nm의 석출물만을 관찰할 수 있으나 TEM 관찰과는 달리 까다로운 TEM 시편제조과정을 거치지 않고 폴리이미드박막 내에 석출물이 형성됨을 관찰할 수 있으며 TEM 관찰에서 보다 더 넓은 영역에 걸쳐 미세구조를 볼 수 있는 이점이 있다.

3. 유리기판위에 만든 시편의 TEM 시편 제작 및 관찰

유리기판위에 형성시킨 폴리이미드박막을 TEM으로 관찰하기 위해서는 유리기판으로부터 폴리이미드박막을 분리하여야 한다. 우리는 불산용액에 녹으므로 불산용액을 이용하여 유리기판을 용해시켜 전자현미경용 시편을 제조하는 방법을 시도하였다. 유리기판위의 형성시

킨 폴리이미드박막을 한번이 5 mm 정도인 정방형홈을 내고 유리기판을 불산용액에 수초동안 에칭하여 유리기판으로부터 폴리이미드박막을 분리하고 증류수에 넣어 세척한 후 니켈그리드위에 얹어서 TEM 시편을 제작하였다.

그림 4는 구리를 10 nm 증착하고 50 nm의 폴리이미드를 피복한 시편을 관찰한 결과이다. 그림 4(a)는 명시야 상으로 폴리이미드박막에서 지름이 50 nm~200 nm인 구형의 입자들과 부분적으로 구멍처럼 보이는 부분(←로 표시한 부분)이 관찰되었다. 이러한 입자들의 회절패턴을 그림 4(b)에 나타내었다. 이 회절패턴은 대부분 구리의 FCC 회절패턴으로 구성되어 있으며 강도가 약하지만 Cu_2O 의 회절패턴도 일부 관찰되었다. 이는 명시야 상에서 관찰된 입자들은 예상과 달리 주로 구리로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 이 입자는 입자들의 형태, 두께 등을 고려해 볼 때 폴리이미드에 덜 용해되어 남아있는 증착된 구리박막이 아닌 것을 알 수 있으며 TEM-mask 관찰결과에서 볼 때 20 nm 두께의 구리도 폴리이미드에 완전히 용해되므로 이 입자는 큐어링과정에서 형성된 석출물이 TEM 시편제조과정에서 변화된 것으로 생각된다.

이를 확인하고자 그림 3(b)에서 관찰한 것과 동일한 유리기판위의 시편을 3%의 불산용액에 담구어 담군 시간에 따라 광학현미경으로 관찰하였고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 1초 동안 넣은 시편에서는 넣기 전의 시편과는 달리 폴리이미드 내부에 검은 점이 관찰되었다. 또한 불산용액에 5초 동안 넣은 시편에서는 이러한 검은 점들이 더욱 많이 관찰되었다. 이러한 검은 점들은 그 크기와 분포 정도가 용액에 담구기 전에 관찰할 수 있었던 석출물의 크기와 분포 정도가 거의 일치하는 것으로 보아 석출물들이 불산용액과 반응하여 생긴 것으로 생각된다. 폴리이미드의 두께보다 큰 경우는 석출물이 폴리이미드표면에 노출될 것이므로 불산용액과 쉽게 반응할 것이다. 폴리이미드 내부에 생긴 더 미세한 석출물의 경우에도 얇은 폴리이미드박막을 통해 침투한 불산용액에 의해 석출물이 반응하는 것처럼 보인다. 불산용액에서 Cu_2O 는 구리 또는 Cu^{++} 이온으로 환원되기 때문에 (Pourbaix, 1966) Cu_2O 인 석출물이 반응하여 환원되고 녹아나면서 hole이 형성될 것이다.

20 nm와 50 nm로 증착된 구리 박막위에 위에서와 같은 50 nm 두께로 폴리이미드박막을 피복하고 그림 4의 시편과 마찬가지로 불산용액을 사용하여 제작한 TEM

시편을 관찰한 결과를 그림 6과 7에 나타내었다. 구리를 20 nm 증착하고 폴리이미드를 피복한 시편의 명시야상인 그림 6(a)에서 수십 nm의 입자를 관찰할 수 있었고 그림 6(c)의 회절패턴에서 같은 두께의 구리와 폴리이미드를 형성시킨 그림 2(c)의 결과와는 달리 입자의 조성이 구리와 Cu_2O 이었으며 Cu_2O 의 111면과 200면 회절패턴의 암시야상인 그림 6(b)에서 50 nm 이하의 Cu_2O 석출물이 미세하게 분포하고 있음을 관찰할 수 있으므로 구리가 폴리이미드내에 석출되어 Cu_2O 석출물이 형성하고 불산용액에 의해 부분적으로 환원되었음을 알 수 있었다. 그리고 구리의 증착두께를 50 nm로 증가시켜 제작한 시편의 명시야상인 그림 7(a)의 명시야상에서도 구리를 20 nm 증착한 시편과 같은 양상을 볼 수 있었고 그림 7(c)인 회절패턴을 통하여 석출물의 조성이 구리와 Cu_2O 이며 Cu_2O 의 111면과 200면 회절패턴의 암시야상인 그림 7(b)의 암시야상을 통하여 50 nm 이하의 Cu_2O 석출물이 20 nm 증착한 시편보다 더 조밀하게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

유리기판을 사용한 시편은 불산용액을 사용하여 유리기관과 시편을 분리하여 TEM 관찰이 가능한 시편을 제작할 수 있으나 TEM 시편은 분리용액에 의하여 영향을 받아 석출물이 환원되거나 용해되며 입자의 조성은 구리와 Cu_2O 이었다. 구리의 증착두께를 증가시키에 따라 폴리이미드내에 미세한 석출물이 많이 형성되고 분리용액과 반응하지 않은 석출물이 많아지므로 더욱 조밀한 Cu_2O 석출물을 관찰할 수 있다.

4. 구리박판위의 TEM 시편 제작 및 관찰

구리박판위에 직접 폴리이미드박막을 피복한 시편을 TEM으로 관찰하기 위해서는 유리기관과 마찬가지로 구리박판의 기관으로부터 폴리이미드를 분리하여야 하므로 구리를 녹여내는 황산용액을 사용하였다. 시편에 한변의 길이가 5 mm 정도인 정방형홈을 파고 황산용액에 넣어 구리박판과 폴리이미드 계면을 에칭하고 분리된 시편을 증류수에 넣어 세척한 후 니켈 그리드위에 얹어서 TEM 관찰을 할 수 있었다.

구리박판위에 50 nm의 폴리이미드박막을 형성시킨 시편의 명시야상을 그림 8(a)에 나타내었다. 수십 nm의 구형입자와 다각형의 조대한 입자가 관찰되며 입자의 모양의 차이로 보아 구형입자는 구리가 폴리이미드내로 용해되어 형성된 석출물이며 다각형의 입자는 구리기관에서 폴리이미드를 분리시킬 때 폴리이미드에 용해되지 않

았고 황산용액에도 용해되지 않은 구리박판의 일부일 것으로 생각되며 그림 8(b)의 회절패턴에서 입자들의 조성이 구리와 Cu_2O 임을 알 수 있었다. 그리고 유리기관의 경우와 마찬가지로 분리용액인 황산용액이 석출물에 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 25% 황산용액에 그림 3(b)와 동일한 시편을 각각 5초와 10초 동안 담근 시편들을 광학현미경을 통하여 관찰하였다. 석출물이 전체적으로 반응하여 검은 점이 생기며 시간이 지남에 따라 많아지는 것을 관찰할 수 있었고 이런 현상은 그림 5의 결과와 비슷하였다. 이는 황산용액이 불산용액과 마찬가지로 Cu_2O 를 환원시키므로 (Pourbaix, 1966) 구리박판위의 시편도 기관과 시편을 분리하는 과정에서 황산용액과 반응하여 석출물이 환원될 것이다.

따라서 구리박판위에 폴리이미드를 직접 피복하고 황산용액으로 구리박판과 폴리이미드박막을 분리하여 TEM 관찰을 시도하였으나 Cu_2O 석출물이 H_2SO_4 와 반응하여 환원되므로 이의 분석에 세심한 주의가 필요하다.

5. PI/Cu/PI 시편 제작과 TEM 관찰

유리기판위에 30 nm의 폴리이미드를 피복하고 130°C, 30분 동안 열처리하여 용매를 증발시킨 후 10 nm의 구리를 증착하고 다시 30 nm의 폴리이미드를 피복하여 400°C까지 큐어링하였다. 이는 구리박막과 폴리이미드를 구리박막의 양쪽계면에서 반응시켜 석출물을 더 조밀하게 형성시키고자 하는 시도였다. TEM 관찰을 위해 불산용액을 사용하여 유리기관과 시편을 분리하였다.

그림 9(a)의 명시야상에서 주의가 비어있거나 가운데가 비어 있는 수십 nm에서 100 nm 정도의 입자와 hole이 관찰된다. 그림 4(a)의 10 nm의 구리를 증착하고 50 nm의 폴리이미드를 피복한 단층 시편에서 입자와 hole만이 관찰된 반면에 다층박막을 형성하므로써 석출물이 양쪽의 폴리이미드박막 사이에서 형성되지만 분리용액인 불산용액이 폴리이미드박막으로 침투하여 Cu_2O 가 구리로 환원되고 용해되면서 부분적으로 반응한 석출물을 볼 수 있었다. 그림 9(b)의 회절패턴은 그림 4(b)와 마찬가지로 주로 구리 회절패턴이고 강도가 약한 Cu_2O 의 회절패턴이 일부 보인다.

다층박막을 형성시킨 시편 또한 불산용액을 사용하여 TEM 관찰이 가능하였다. 불산용액에 의해 석출물이 반응하였으나 반응 정도는 단층으로 같은 두께의 구리를

증착한 시편보다는 심하지 않았다.

결 론

얇은 구리박막위에 폴리아믹산을 피복한 후 큐어링 과정을 거치면 구리와 폴리아믹산의 반응에 의해 폴리이미드내에 미세한 입자들이 석출되며 이 석출물은 전자현미경 회절패턴 분석에 의해 cuprite의 결정구조를 가지는 Cu_2O 임을 확인할 수 있었다.

유리기판위의 석출물은 광학현미경을 이용하면 공정 후 시편 준비과정없이 직접 관찰이 가능하였지만 해상도의 한계로 인해 수십 nm 이하의 작은 석출물은 관찰이 불가능하였다. 전자현미경용 시편을 제조하고자 폴리이미드를 기판에서 분리할 때 불산, 황산용액을 이용하면 이런 용액은 Cu_2O 석출물과 반응을 일으킬 수 있으므로 석출물 분석시 오류가 생길 수 있다. TEM-mask를 이용한 석출물 관찰은 TEM-mask 제조 과정이 복잡하지만 석출물의 종류, 분포도, 크기 등을 정확하게 분석할 수 있으므로 적당한 방법으로 판단되며 실제 공정에서 제조된 시편의 석출물 분석을 시도할 때 본 실험에서와 같이 TEM-mask상에서 분석한 정보를 참고하는 것이 바람직하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1994학년도 한양대학교 교내연구비의 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Bawendi, M.G., M.L. Steigerwald and L.E. Brus. 1990. The quantum mechanics of laser semiconductor clusters ("quantum dots"). *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 477-496.
- Borrelli, N.F., D.W. Hall, H.J. Holland and D.W. Smith. 1987. Quantum confinement effects of semiconducting microcrystallites in glass. *J. Appl. Phys.* 61, 5399-5409.
- Brus, L.E. 1983. A simple model for ionization potential, electron affinity and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites. *J. Chem. Phys.*, 79(11), 1 Dec, 5566-5571.
- Burrell, M.C., P.J. Codella, J.A. Fontana and J.J. Chera. 1989. Interfacial reactions at copper surfaces coated with polymer films. *J. Vac. Sci. Technol. A*7(3), 1778-1783.
- Hilinski, E.F., P.A. Lucas and Y. Wang. 1988. A picosecond bleaching study of quantum-confined cadmium sulfide microcrystallites in a polymer film. *J. Chem. Phys.* 89, 3435-3441.
- Kim, Y.H., J. Kim, G.F. Walker, C. Feger and S.P. Kowalczyk. 1988. Adhesion and Interface Investigation of Polyimide on Metals. *J. Adh. Sci. Technol.*, Vol. 2(2), 95-105.
- Kim, Y.H., G.F. Walker, J. Kim and J. Park. 1987. Adhesion and Interface Studies between Copper and Polyimide. *J. Adh. Sci. Technol.*, Vol. 1(4), 331-339.
- Kowalczyk, S.P., Young-Ho Kim, G.F. Walker and J. Kim. 1988. Polyimide on copper: The role of solvent in the formation copper precipitates. *Appl. Phys. Lett.* Vol. 52(5), 375-376.
- Pourbaix, M. 1966. *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, p. 390.
- Wang, Y. and N. Herron. 1991. Feature Article. *J. Phys. Chem.* 95, 525-531.
- Wang, Y., A. Suna, J. McHugh, E.F. Hilinski, P.A. Lucas and R.D. Johnson. 1988. Optical transient bleaching of quantum-confined CdS clusters: The effects of surface-trapped electron-hole pairs. *J. Chem. Phys.* 92, 6927-6939.
- Yanagida, S., M. Yoshiya, T. Shiraghami, C. Pac, H. Mori and H. Fujita. 1990. Semiconductor Photocatalysis. Quantitative Photoreduction of Aliphatic Ketones to Alcohols Using Defect-Free ZnS Quantum Crystallites. *J. Phys. Chem.*, 94, 3104-3111.

FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** Schematic diagram of TEM-mask. Cu will be deposited on Si_3N_4 substrate. (a) cross sectional view. (b) top view.
- Fig. 2.** Transmission electron micrographs showing Cu_2O particles in the polyimide film on TEM-mask. (a) bright field image (10 nm Cu on TEM-mask). (b) bright field image (20 nm Cu on TEM-mask). (c) selected area diffraction pattern of (b).
- Fig. 3.** Optical micrographs showing coarse particles in the polyimide film. (a) 20 nm Cu on TEM-mask. (b) 10 nm Cu on glass.
- Fig. 4.** Transmission electron micrographs showing particles in the polyimide film (10 nm Cu on glass). (a) bright field image. (b) selected area diffraction pattern.
- Fig. 5.** Optical micrographs showing the reaction of particles with HF (3%) solution. (a) immersed in HF solution for 1 sec. (b) immersed in HF solution for 5 sec.
- Fig. 6.** Transmission electron micrographs showing particles in the polyimide film (20 nm Cu on glass). (a) bright field image. (b) dark field image. (c) selected area diffraction pattern.
- Fig. 7.** Transmission electron micrographs showing particles in the polyimide film (50 nm Cu on glass). (a) bright field image. (b) dark field image. (c) selected area diffraction pattern.
- Fig. 8.** Transmission electron micrographs showing particles in the polyimide film on Cu foil. (a) bright field image. (b) selected area diffraction pattern.
- Fig. 9.** Transmission electron micrographs of the multiple coated specimen (PI/Cu/PI on glass). (a) bright field image. (b) selected area diffraction pattern.





