

후속 열처리 조건에 따른 무전해 니켈 도금박막과 폴리이미드 사이의 계면접착력 평가

민경진 · 박성철 · 이지정¹ · 이규환¹ · 이건환¹ · 박영배*

안동대학교 신소재공학부, ¹한국기계연구원 부설재료연구소 표면기술연구부

Interfacial Adhesion between Electroless Plated Ni Film and Polyimide by Post-baking Treatment Conditions

Kyoung-Jin Min, Sung-Cheol Park, Jee-Jeong Lee¹, Kyu-Hwan Lee¹,
Gun-Hwan Lee¹ and Young-Bae Park*

School of Material Science and Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea
¹Department of Surface Technology, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea

초 록: 습식 개질전처리를 통해 무전해 도금 니켈/폴리이미드 박막을 형성하였으며, 이때 도금 후처리 공정인 후속 열처리 조건에 따른 무전해 니켈 도금 박막과 폴리이미드 사이의 필 강도를 180° 필 테스트를 통해 정량적으로 구하였다. 후속 열처리 온도가 80°C인 경우 필 강도는 38.6±1.1 g/mm에서 180°C 처리 시에 26.8±2.2 g/mm로 감소하였다. 습식 개질전처리에 의해 폴리이미드 표면에 형성된 carboxyl 결합과 amide결합은 니켈과 폴리이미드 사이의 계면 접착기구와 밀접한 연관성이 있는 것으로 판단된다. 후속 열처리 온도에 상관없이 파괴경로는 모두 폴리이미드 내부였으며, 이때 후속 열처리 온도에 따른 무전해 니켈 도금 박막과 폴리이미드 사이의 박리 강도 거동은 파면 부근에 형성된 carbonyl oxygen결합의 감소와 밀접한 연관성이 있는 것으로 판단된다.

Abstract: Effects of post-baking treatment conditions on the interfacial adhesion between electroless plated Ni and polyimide film were evaluated using 180° peel test. Measured peel strength values monotonically decrease from 38.6±1.1 g/mm to 26.8±2.2 g/mm for the variations of post-baking treatment temperatures from 80°C to 180°C, respectively. Wet chemical treatment on the polyimide surface produces carboxyl and amide functional groups on the surface which is closely related to the change in interfacial adhesion between electroless Ni and polyimide films. It is speculated that interfacial adhesion seems to be controlled by carbonyl oxygen bonding near cohesive failure region during post-baking treatment.

Keywords: Adhesion, Peel test, Electroless plated Ni, Polyimide, Wet treatment, Post-baking treatment

1. 서 론

전 세계적으로 전자·통신제품은 고직접도, 고밀도화 추세로 급속히 변하고 있다. 제품의 소형화 추세에 대응하기 위해 인쇄회로기판(Printed

Circuit Board, PCB)의 경우, 경성 인쇄회로기판(Rigid Printed Circuit Board)로부터 연성 인쇄회로기판(Flexible Printed Circuit Board, F-PCB)으로 그 수요가 급진적으로 증가되고 있는 실정이다. 이러한 연성 인쇄회로기판의 중간소재인 연성 동박적

*Corresponding author
E-mail: ybpark@andong.ac.kr

층판(Flexible Copper Clad Laminate, FCCL)은 저 유전상수의 물질로서 높은 열적 안정성, 기계적 강도, 화학적 저항성을 가지는 유연한 폴리이미드 절연 기판 위에 금속배선이 형성되어 있다. 하지만 폴리이미드의 소수성 표면으로 인해 금속박막과의 계면 접착력은 매우 낮아 전자부품의 신뢰성이 저하되는 문제가 발생하게 된다. 따라서 연성동박 적층판의 우수한 계면 접착력 확보를 위해 건식 및 습식 표면 개질처리를 통한 다양한 계면 접착력 향상 방안이 제시되고 있다.

기존의 금속배선과 폴리이미드 사이의 계면접착력 향상에 관한 연구에서는 Ar 또는 O₂ 플라즈마 전처리를 통해 접착력 향상층인 Cr과 개질된 폴리이미드 사이에 Cr-C결합을 형성시켜 계면접착력을 향상시켰다.¹⁻⁶⁾ 하지만 이와 같은 건식방법에 의한 전처리는 초고진공이 요구되어 생산성이 크게 저하되며, RF 플라즈마 에너지 강도에 따라 폴리이미드의 물성이 저하되는 문제점을 가지고 있다.

최근에는 이러한 고진공 장비를 이용한 건식 표면 개질전처리의 문제점을 해결하기 위한 대체공정으로 단순한 공정 및 높은 생산성의 이점을 가지는 습식 개질전처리를 통한 금속배선과 폴리이미드 사이의 계면접착력 향상에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 기 연구결과에 따르면 BPDA-PDA(biphenyl dianhydride-*p*-phenylenediamine) 폴리이미드는 습식 개질전처리 공정인 KOH 처리에 의해 carboxylic acid기로 개질이 되며, 이러한 친수성 작용기는 계면접착력 향상에 기여한다고 일부 보고된 바 있다.⁷⁾ 또한 습식 개질전처리에 의해 형성된 금속/폴리이미드 박막은 도금 후처리 공정인 후속 열처리에 의해 폴리이미드 내부에 흡수된 수분이 제거되어 계면접착력이 향상될 수 있으나, 200°C 이상의 처리온도에서는 계면을 이루는 두 재료 사이에서 금속배선의 산화가 유발되어 계면접착력이 감소될 수 있다고 보고되었다.⁸⁾ 그러나 대부분의 기존 연구결과들은 습식 개질전처리 조건이 폴리이미드 표면의 화학구조 변화와 계면 접착력에 미치는 영향에 관해 주로 이루어졌을 뿐, 도금 후처리 공정인 후속 열처리 조건이 금속/폴리이미드 박막 사이의 계면접착력에 미치는 영향에 대한 연구는 충분히 이루어져 있지 못하다.

따라서 본 연구에서는 무전해 니켈 도금박막/폴리이미드 사이의 계면 신뢰성 확보를 위하여 KOH와 EDA 혼용처리를 도입하였으며, 도금 후처리공정인 후속 열처리 온도에 따른 PMDA-ODA(pyromellitic dianhydride-oxydianiline) 폴리이미드와 무전해 니켈 도금 박막 사이의 박리 강도를 180° 필 테스트를 통해 정량적으로 구하였다. 이를 통해 후속 열처리 온도가 무전해 니켈 도금 박막/폴리이미드 사이의 박리 강도에 미치는 영향과 그 원인에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

도금 후처리 공정인 후속 열처리 조건이 무전해 니켈 도금 박막/폴리이미드 사이의 계면접착력에 미치는 영향을 분석하고자 Cu/Ni/폴리이미드의 구조로 시편을 제작하였다. 절연기판은 필름 형태로 두께가 50 μm인 PMDA-ODA구조의 폴리이미드(DuPont사의 Kapton-H)가 사용되었으며, 아세톤으로 30초간 초음파 세척을 실시하여 폴리이미드기판 표면의 오염 성분을 제거하였다. 시편의 전체 제작 공정은 크게 습식 개질전처리 공정, 표면 활성화 공정, 도금 공정, 도금 후처리 공정으로 구분될 수 있다.

습식 개질전처리 공정의 경우, 5M KOH 처리는 50°C에서 3분간 처리하였다. 수분 제거를 위해 150°C에서 30분간 pre-baking 처리를 하였으며, 20 vol.% EDA 처리는 50°C에서 3분간 처리하였다. 표면 활성화 공정은 catalyst-accelerating 공정을 이용하였으며, Pd/Sn타입의 catalyzing 공정은 35°C에서 6분간 처리하였고, accelerating 공정은 10 vol.% H₂SO₄용액에서 4분간 처리하였다. 무전해 니켈 도금 공정의 경우, 도금액은 KPM Tech사의 Nimuden-SX series로 작업조건은 90°C의 온도에서 1분간 도금을 실시하여 0.4 μm의 두께로 니켈을 폴리이미드 기판에 형성시켰다. 도금 후처리 공정으로써 무전해 니켈 도금 박막/폴리이미드 시편 내의 수분 제거를 위해 오븐에서 후속 열처리를 하였으며, 이때 후속 열처리 온도가 계면접착력에 미치는 영향을 분석하고자 80, 120, 150, 180°C의 서로 다른 온도에서 30분간 처리하였다. 또한 0.4 μm의 니켈 도금 박막은 매우 얇아 180° 필 테스트가 어렵기 때문에, 추가적인 전해 동 도금

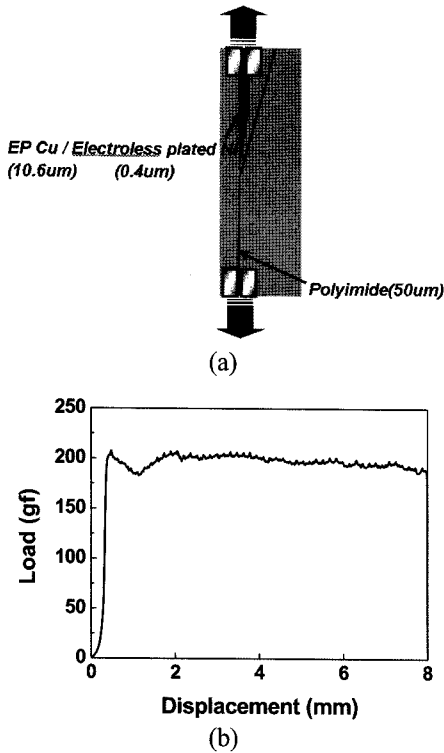


Fig. 1. (a) An optical microscope image of electroless plated Ni/polyimide samples and (b) typical load-displacement curve during 180° peel test.

을 통해 금속박막의 두께를 증가시켰다. 전해 동 도금은 CuSO₄ 용액에 H₂SO₄, HCl, 첨가제를 넣고 충분히 교반시킨 용액에서 전류밀도를 20 mA/cm², 1 cm의 극간 거리를 유지하여 30분간 실시하였다. 이때 얻어진 전해 동 도금 박막의 두께는 10.6 μm 였다.

이렇게 제작된 Cu/Ni/폴리이미드 시편으로 Fig. 1(a)에 나타낸 바와 같이 180° 필 테스트를 실시하였다. 180° 필 테스트는 20 N loadcell이 장착된 미 소 인장 시험기에서 5×50 mm 크기의 시편을 2 mm/min의 속도로 박리시켜 load-displacement 그래프를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 1(b)에 나타내었으며, 이때 박리 강도(peel strength, P)는 측정된 필링 하중을 시편의 선폭으로 나눈 값으로 정의하였다. 광학 현미경을 사용하여 습식 개질전처리의 각 단계에서 폴리이미드 표면의 개질 정도를 확인하였고, 개질된 폴리이미드의 표면조도를 정량화 하기 위해 Atomic Force Microscopy(AFM)를 이용

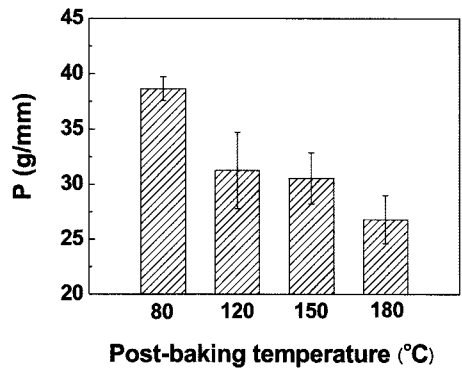


Fig. 2. The changes of peel strength as a function of post-baking treatment temperature.

하여 1 μm×1 μm의 면적에서 Root Means Square (RMS)값을 측정하였다. 또한 박리된 금속박막과 폴리이미드의 파면 형상을 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. 습식 개질전처리에 의해 개질된 폴리이미드 표면과 후속 열처리 온도에 따른 파면의 화학적 결합상태 변화를 관찰하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)분석을 하였다. XPS분석은 VG Microtech ESCA2000의 Al-Kα(1486.6eV)를 X-ray 원으로 사용하였고, 이때 binding energy scale은 C 1s의 C-C 결합(284.7eV)을 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

후속 열처리 온도에 따른 무전해 니켈 도금 박막과 폴리이미드 사이의 박리 강도를 180° 필 테스트 방법으로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 후속 열처리 온도의 증가에 따라 무전해 니켈 도금 박막과 폴리이미드 사이의 박리 강도는 80°C 처리 시 38.6±1.1 g/mm, 120°C 처리 시 31.3±3.5 g/mm, 150°C 처리 시 30.5±2.3 g/mm, 180°C 처리 시에는 26.8±2.2 g/mm로써 후속 열처리 온도가 증가할수록 박리 강도는 감소하는 거동을 나타내었다.

습식 개질전처리의 각 단계에서 폴리이미드 표면형상의 변화를 광학 현미경으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. KOH 처리 후의 폴리이미드 표면형상을 나타낸 Fig. 3(a)를 통해 매끈한 폴리이미드 표면 형상이 KOH 처리에 의해 표면 거칠기 및

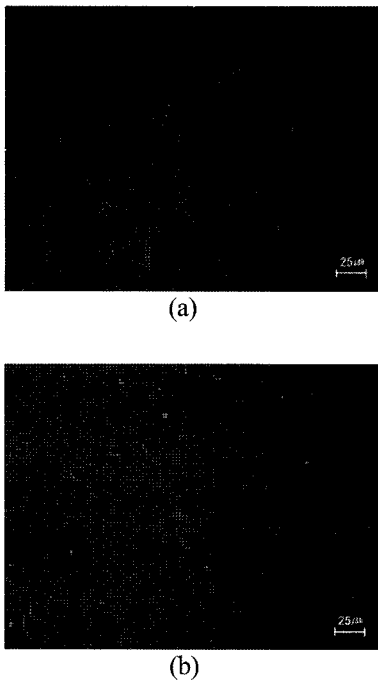


Fig. 3. An optical microscope images of polyimide surface after wet treatments by (a) KOH and (b) EDA treatments.

굴곡이 형성됨을 알 수 있다. 반면, KOH 처리 후 EDA 처리를 거친 폴리이미드의 표면형상을 나타낸 Fig. 3(b)를 통해 KOH 처리에 의해 형성된 표면 거칠기가 EDA 처리를 거치게 되면서 굴곡이 제거되어 습식 개질전처리 전의 매끈한 폴리이미드의 표면 형상이 유지됨을 확인 할 수 있었다. 국부적으로 폴리이미드 표면에 핀-홀(pin-hole)이 형성되었으며, Image analyzer를 통해 계산된 핀-홀의 단위면적당 갯수와 면적 비율은 각각 $5.3 \pm 1.4 \mu\text{m}^{-2}$, $1.6 \pm 0.1 \%$ 였다. 또한 Fig. 3(b)에서 핀-홀이 형성되지 않은 폴리이미드 영역에서의 표면조도를 AFM으로 정량화한 결과 측정된 RMS 값은 $2.5 \pm 0.2 \text{ nm}$ 였으며, 이는 기존 연구^{4,5,9)}에서 관찰된 아무런 처리를 하지 않은 폴리이미드의 RMS 값인 $0.7 \pm 0.3 \text{ nm}$ 보다 표면 거칠기가 크게 증가하였음을 알 수 있다. 기 연구결과에 따르면 알칼리 습식 개질전처리에 의해 폴리이미드 표면에 형성된 핀-홀과 일정 크기 이상의 요철은 금속 박막과 폴리이미드 사이의 계면접착력 향상에 기여 할 수 있다고 일부 보고된 바 있다.^{10,11)} 따라서 본 실험에서

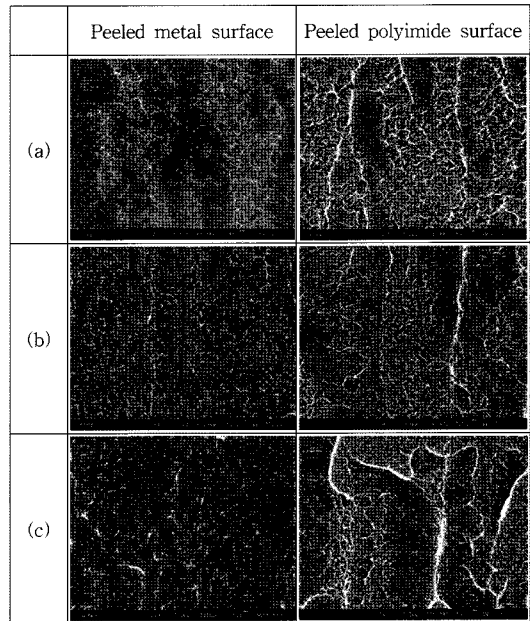


Fig. 4. FE-SEM image of peeled metal and polyimide surface as a function of post-baking temperatures of (a) 80°C, (b) 150°C and (c) 180°C.

도 습식 개질전처리는 폴리이미드 표면에 핀-홀의 형성과 요철 형상의 크기에 영향을 미치며, 이는 계면을 이루는 니켈 도금 박막과 폴리이미드 사이에서 기계적 고착(mechanical interlocking)효과가 존재할 수 있음을 알 수 있다.

후속 열처리 온도에 따른 필 테스트 후의 금속 박막과 폴리이미드의 미세구조를 알아보기 위해 박리된 금속박막과 폴리이미드의 파면형상을 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. Figure 4 (a), (b), (c)는 각각 80, 150, 180°C의 후속 열처리 온도에 따른 금속 박막과 폴리이미드의 파면형상이다. 후속 열처리 온도에 상관없이 금속 박막의 파면에서는 필링 방향의 수직으로 필 균열이 형성되었으며, 연성파괴 시 발생하는 컵-콘 형태의 파면 형상이 국부적으로 관찰되었다. 이때 후속 열처리 온도의 증가에 따라 연성 파괴형상의 면적은 감소하는 것으로 나타났다. 또한 이러한 연성 파괴형상은 폴리이미드의 파면 형상에서도 관찰되었으며, 금속 박막의 파면형상과 유사하게 후속 열처리 온도가 80, 150, 180°C로 증가함에 따라 연성 파괴형상의 면적은 감소하는 경향을 나타내었다.

습식 개질전처리 공정인 KOH와 EDA 처리 전과 후의 폴리이미드 화학결합 상태변화를 알아보기 위해 XPS로 분석하여 검출된 각 성분들의 상대 조성 비율을 Fig. 5에 나타내었다. 아무런 처리를 하지 않은 폴리이미드와 KOH와 EDA 용액에서 각각 3분 처리 후의 폴리이미드 표면에서는 C 1s, O 1s, N 1s peak들이 존재하였으며, 습식 개질전처리 후의 폴리이미드 표면 성분 비율은 습식 개질전처리를 하지 않은 폴리이미드와 비교해 C 성분은 5.3% 감소한 68.6%, O 성분은 5% 증가한 23.6%, N 성분은 0.3% 증가한 7.8%로 검출되었다. Figure 6(a)와 (b)는 각각 아무런 처리를 하지 않은 폴리이미드와 KOH와 EDA 용액에서 각각 3분 처리 후의 C 1s 스펙트럼을 나타내고 있다. 습식 개질전처리를 하지 않은 폴리이미드는 C 1s peak 분리 시, C-C결합(284.7 eV), C-N결합(285.6 eV), C-O결합(286.3 eV), C=O결합(288.6 eV)이 존재하였으며, 각각의 상대 면적 비율은 42.0, 22.6, 22.6, 12.8%였다.⁴⁻⁵⁾ 반면, KOH와 EDA 처리를 한 폴리이미드의 경우에는 C-C, C-N, C-O결합뿐만 아니라 287.2, 288.3, 289.1 eV에서 새로운 peak들이 존재하였으며, 각각의 상대 면적 비율은 39.5, 26.4, 15.3, 7.0, 8.8, 3 %로 나타났다. 287.2 eV와 289.1 eV에서 존재하는 새로운 peak들은 각각 N-C=O(amide기), O=C-OH(carboxyl기)의 새로운 결합 들임을 확인할 수 있었다.^{7,11,12)} 또한 C=O(carbonyl기) 결합에너지에 비해 약 0.3 eV 낮은 C*결합은 carbonyl결합이 주변의 carboxyl 및 amide기에 의해 영향을 받은 것으로 생각되나, 이에 대해 보다

명확한 규명이 필요하다. 기 연구결과에 의하면 KOH 용액에서 개질된 폴리이미드 표면은 친수성 결합인 carboxyl기와 amide기가 형성되며, 이는 금속 박막과 폴리이미드 사이의 계면접착력 향상에 기여할 수 있다고 보고된바 있다.¹¹⁾ 따라서 습식 개질전처리에 의해 형성된 carboxyl기와 amide기는 폴리이미드 표면의 산소함량을 일부 증가시켰으며, 니켈과 폴리이미드 사이의 계면 접착기구와 밀접한 연관성이 있는 것으로 사료된다. 습식 개질전처리 후 표면 활성화 공정을 거친 폴리이미드 표면의 XPS 분석결과¹³⁾에서는 C 성분이 64.9%, O 성분이 22.0%, N 성분이 12.5%, Pd 성분이 0.3%, Sn 성분이 0.3%의 표면 성분 비율을 가지는 것으로 검출되었으며, 흡착된 극소량의 Pd은 무전해 니켈 도금 박막의 씨앗층 역할을 하는 것으로 생각된다.^{10,14)}

후속 열처리 온도에 따라 박리 시 발생된 파괴 경로를 분석하기 위해 XPS를 이용하였으며, 80°C와 150°C에서 후속 열처리 된 금속박막 박리 표면

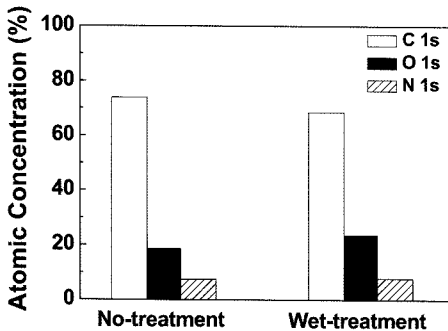


Fig. 5. Comparison of XPS atomic concentration of the polyimide surface between no-treatment and wet-treatment by KOH and EDA solutions.

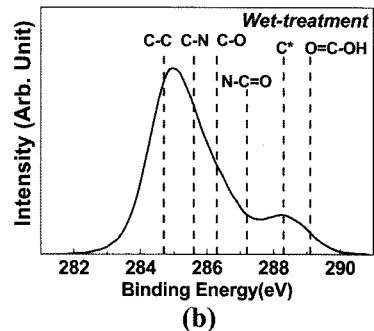
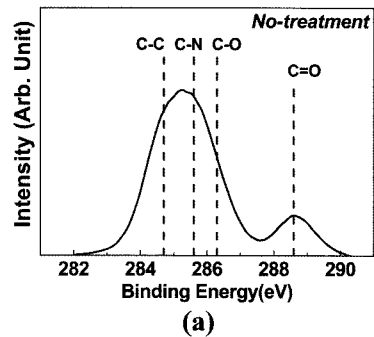


Fig. 6. C 1s core-level XPS spectra of the polyimide surface : (a) no-treatment (b) wet-treatment by KOH and EDA solutions.

에서의 Wide-scan XPS spectra를 Fig. 7(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 80°C와 150°C에서 후속 열처리된 금속 박막의 박리 표면에서는 C 1s, N 1s, O 1s peak이 습식 개질전처리 후의 폴리이미드 표면 성분 비율과 유사한 것으로 나타났으며, Ni 2p peak은 상대 조성 비율이 5% 미만으로 소량 검출되었다. 이는 박리 시 EDA 처리 후에 형성된 폴리이미드 표면의 핀-홀과 박리가 이루어지는 과정에서 발생된 금속 박막의 필 균열에 의해 니켈 성분이 소량 검출된 것으로 판단되며, 후속 열처리 온도에 상관없이 파괴경로가 모두 폴리이미드 내부인 cohesive 파괴임을 알 수 있다. 후속 열처리 온도에 상관없이 박리 시에 폴리이미드 내부에서 파괴가 발생한 것은 습식 개질전처리에 의한 무전해 니켈 도금 박막과 폴리이미드 계면에서의 기계적 고착효과와 친수성 작용기에 의한 강한 화학적 결합효과에서 기인된 것으로 판단된다. 또한 후속 열처리 온도에 따른 표면 주변의 화학적 산소 결합 상태 변화를 관찰하기 위해 Fig. 8(a)와 (b)에 후속

열처리 80, 150°C 처리 시의 박리된 금속박막의 O 1s peak을 각각 나타내었다. 세부 O 1s peak 분리를 실시한 결과, 80, 150°C 처리 시의 박리된 금속박막의 O 1s peak 내에는 C-O(532.3 eV), C=O(533.7 eV)결합이 존재하였으며, 후속 열처리 온도의 증가에 따라 C=O결합의 상대 면적 비율은 80.5%에서 68.6%로 감소하였고, C-O결합의 상대 면적 비율은 19.5%에서 31.4%로 증가하였다. 이러한 결과는 Cr/폴리이미드 시편구조에서 진공 열처리 후의 carbonyl oxygen결합 거동과 유사하였으며, 감소된 carbonyl oxygen결합은 진공 열처리에 의해 일부 carbonyl oxygen결합이 끊어진 것에서 기인된 것이라고 보고된 바 있다.¹⁵⁾ 따라서 본 실험 결과에서도 후속 열처리 온도에 따른 박리 강도의 거동은 표면부근에서의 carbonyl oxygen결합 거동과 유사하였기 때문에 후속 열처리 온도의 증가에 따라 폴리이미드 내부의 carbonyl oxygen결합이 일부 파괴되었으며, 끊어진 carbonyl oxygen은 폴리머 연결고리 사이의 2차 결합 저하를 유발

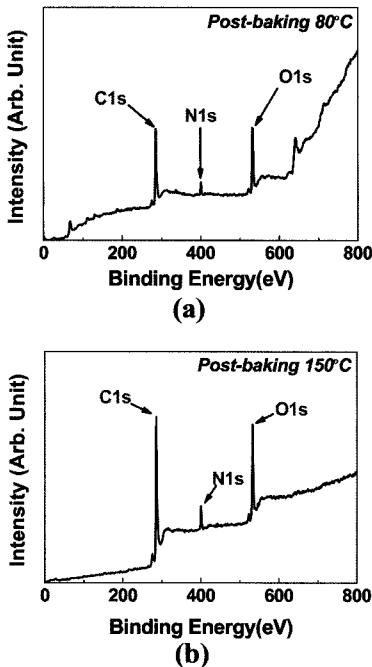


Fig. 7. Wide-scan XPS spectra of the peeled metal surface after post-baking treatment at (a) 80°C and (b) 150°C.

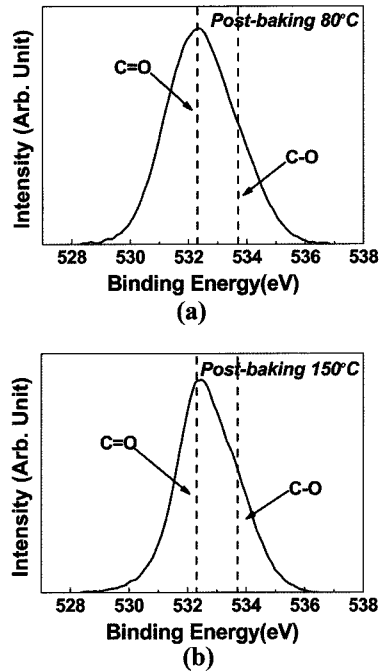


Fig. 8. O 1s core-level XPS spectra of the peeled metal surface after post-baking treatment at (a) 80°C and (b) 150°C.

하여 약한 계면(weak boundary layer)으로써 무전해 니켈 도금 박막과 폴리이미드 사이의 박리 강도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.¹⁵⁾ 또한 후속 열처리에 의해 일부 끊어진 carbonyl oxygen은 Fig. 4의 후속 열처리 조건에 따른 금속 박막과 폴리이미드 파면형상에서 관찰된 매끄러운 파단 형상과 연관성이 있는 것으로 사료되며, 이는 후속 열처리 온도의 증가에 따라 금속 박막과 폴리이미드 파면 형상에서 관찰된 연성파괴형상의 면적이 감소하는 원인이 될 수 있다고 판단되나 보다 명확한 규명이 필요하다.

4. 결 론

습식 개질전처리 및 무전해 도금 공정을 연성 동박 적층판에 적용하기 위한 기초실험으로써 폴리이미드 표면에 KOH와 EDA 처리를 혼용하였으며, 후속 열처리 온도에 따라 무전해 도금 니켈/폴리이미드 박막을 형성하였다. 180° 필 테스트를 통해 측정된 박리 강도는 후속 열처리 온도가 80°C에서 180°C로 증가할수록 38.6±1.1 g/mm에서 26.8±2.2 g/mm로 감소하는 거동을 나타내었다. 습식 개질전처리에 의해 폴리이미드 표면에 형성된 핀-홀과 표면 거칠기의 증가는 기계적 고착효과를 유발하였으며, 친수성 결합인 carboxyl기와 amide기는 니켈과 폴리이미드 사이의 강한 화학적 결합을 형성하여 후속 열처리 온도와는 무관하게 폴리이미드 내부에서 박리가 발생되었다. 또한 후속 열처리 온도에 따른 박리 강도의 저하는 박리계면에서의 carbonyl oxygen결합 거동과 밀접한 연관성을 보였다. 이러한 결과는 후속 열처리 온도가 높아질수록 더 많은 carbonyl oxygen결합이 끊어져 박리시에 폴리이미드 내부의 약한 계면형성에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소 기본사업 지원 및 산업자원부 국가 반도체 연구개발사업인 시스템집적반도체기반기술개발사업(시스템IC2010)의 일부지원으로 이루어진 결과입니다.

참고문헌

1. Y. B. Park, I. S. Park and Yu, "Interfacial fracture energy measurements in the Cu/Cr/Polyimide system", *Materials Science and Engineering*, A266, 261-266 (1999).
2. Y. B. Park and J. Yu, "Effects of electroplated Cu thickness and Polyimide plasma treatment conditions on the interfacial fracture mechanics parameters in the Cu/Cr/Polyimide System", *Metal and Materials International*, 7(2), 123-131 (2001).
3. J. Y. Song and J. Yu, "Analysis of the T-peel strength in a Cu/Cr/Polyimide system", *Acta Materialia*, 50, 3985-3994 (2002).
4. M. H. Kim and K. W. Lee, "The effects of ion beam treatment on the interfacial adhesion of Cu/Polyimide system", *Metals and Materials International*, 12(5), 425-433 (2006).
5. S. H. Kim, S. W. Na, N. E. Lee, Y. W. Nam and Y. H. Kim, "Effect of surface roughness on the adhesion properties of Cu/Cr films on Polyimide substrate treated by inductively coupled oxygen plasma", *Surface & Coatings Technology*, 200, 2072-2079 (2005).
6. I. S. Park, E. C. Ahn, J. Yu and H. Y. Lee, "Cohesive failure of the Cu/polyimide system", *Materials Science and Engineering*, A282, 137-144 (2000).
7. W. Yu and T. M. Ko, "Surface characterizations of potassium-hydroxide-modified Upilex-S polyimide at an elevated temperature", *European Polymer Journal*, 37, 1791-1799 (2001).
8. S. H. Ho, T. H. Wang, H. L. Chen, K. M. Chen, S. M. Lian and A. Hung, "Metallization of Polyimide film by wet process", *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1373-1380 (1994).
9. S. B. Lee, W. K. Kim and J. S. Kim, "Surface properties of polyimide modified with He/O₂/NF₃ atmospheric pressure RF dielectric barrier discharge", *Korean Journal of Materials Research*, 16(9), 543-549 (2006).
10. S. B. Koo and H. K. Lee, "A study on characteristics of surface modified polyimide film by wet process", *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 39, 166-172 (2006).
11. Z. WANG, F. Akihiko, Y. Keiichirou, I. Hideo, B. Tomoyuki, H. Muneaki, T. Sotaro, S. Shoso, K. Hiroshi and O. Tadahiro, "Adhesion improvement of electroless copper to a Polyimide film substrate by combining surface microroughening and imide ring cleavage", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 16(8), 1027-1040 (2002).

12. G. S. Chang, S. M. Jung, Y. S. Lee, I. S. Choi, C. N. Whang, J. J. Woo and Y. P. Lee, "Adhesion enhancement of ion beam mixed Cu/Al/polyimide", *Journal of Applied Physics* 81, 135-138 (1997).
13. 민경진, 박성철, 이지정, 이규환, 이건환, 박영배, "습식 개질전처리를 통한 무전해 도금 Ni박막과 polyimide 박막 사이의 계면 접착기구 분석", 한국마이크로전자 및 패키징학회 추계 학술대회 (2007).
14. W.-X. Yu, L. Honh, B.-H. Chen and T.-M. Ko, "A study on the interfacial composition of electroless-copper-plated BPDA-PDA Polyimide sheet", *Journal of Materials Science*, 13, 818-824 (2003).
15. T. Miyamura and J. Koike, "The effects of Cr oxidation and polyimide degradation on interface adhesion strength in Cu/Cr/Polyimide flexible films", *Materials Science and Engineering A445-446*, 620-624 (2007).