

Flexible PCB용 무전해 도금 Ni 박막/Polyimide 계면파괴에너지 평가

민경진 · 박성철 · 이지정¹ · 이규환¹ · 이건환¹ · 박영배*

안동대학교 신소재공학부, ¹한국기계연구원 표면기술연구센터

Interfacial fracture Energy between Electroless Plated Ni film and Polyimide for Flexible PCB Applications

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

¹Surface Technology Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea

초 록 : 폴리이미드 표면에 대한 습식 개질전처리 조건에 따른 폴리이미드와 무전해 도금 Ni 박막 사이의 계면파괴에너지를 180° 필 테스트를 통해 정량적으로 구하였다. KOH처리시간이 1분인 경우 계면파괴에너지는 24.5 g/mm에서 5분 처리 시 33.3 g/mm로 증가하였고, EDA처리 시간이 1분인 경우 31.6 g/mm에서, 5분 처리 시 22.3g/mm로 저하되었다. 이러한 습식 개질전처리 조건에 따른 폴리이미드 표면 거칠기 변화는 매우 작아서, 기계적 고착 효과는 계면파괴에너지 변화에 기여하지 못했음을 알 수 있다. KOH는 carboxyl기, EDA는 amine기를 폴리이미드 표면에 형성시켜 Ni과 강한 화학적 결합을 이루어, 폴리이미드 내부의 cohesive 박리거동을 보였다. 습식 개질전처리 조건에 따른 계면파괴에너지의 거동은 파면 부근에 형성된 O=C-O결합과 매우 밀접한 연관성이 있는 것으로 판단된다.

Abstract: It is investigated how KOH and Ethylenediamine(EDA) treatment conditions on Polyimide film surface affect the interfacial fracture energy between electroless plated Ni and Polyimide film by 180° peel test. Estimated values of interfacial fracture energy were 24.5 g/mm and 33.3 g/mm for the KOH treatment times under 1 and 5 minutes, respectively, while, those were 31.6 g/mm and 22.3 g/mm for EDA treatment times under 1 and 5 minutes, respectively. Interfacial bonding between electroless plated Ni and Polyimide seems to be dominated by chemical bonding effect rather than mechanical interlocking effect. It is found that chemical treatment produces carboxyl and amine functional groups which are closely related the interfacial bonding mechanism. Finally, it is speculated that interfacial fracture energy seems to be controlled by O=C-O bonding near cohesive failure region.

Keywords: Adhesion, Peel test, Electroless plated Ni, Polyimide, Wet treatment, F-PCB

1. 서 론

오늘날 전자기기는 고기능화, 고속도화, 소형화, 경량화가 급속히 이루어지고 있다. 제품의 소형화 추세는 제한된 공간 내에 더 많은 회로 및 부품의

수용이 필요하므로 반도체 칩과 부품 간의 연결기술이 매우 중요해졌다. 특히 유연한 전자부품이 요구되는 용도에 대응하기 위해 Flexible Printed Circuit Board(F-PCB)가 칩과 부품 간 전기적 연결을 용이하게 해주는 배선 형태로서 널리 사용되고

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

있다. 이러한 F-PCB는 저 유전상수의 물질로서 높은 열적 안정성, 기계적 강도, 화학적 저항성을 가지는 폴리이미드 절연 기판과 금속박막으로 형성된다. 하지만 금속/폴리이미드의 이종 소재 계면 접착력은 매우 낮아 전체 부품의 신뢰성이 급격히 저하되는 문제가 발생하게 된다. 따라서 F-PCB의 우수한 계면 접착력 확보는 필수적이며 다양한 접착력 향상 방안이 제시되고 있다.

기존의 Cu/Polyimide사이의 계면접착력 향상에 관한 연구에서는 접착력 향상층인 Cr 층을 삽입하거나 Ar 또는 O₂ 플라즈마 전처리를 통해 거칠기 향상과 폴리머의 연결고리를 끊어 새로운 화학결합을 형성시켜 계면 접착력을 향상시켰다.¹⁻⁵⁾ 하지만 이 같은 건식방법에 의한 전처리는 RF 플라즈마 power density에 따라 폴리이미드의 물성 변화가 크며, 초고진공이 요구되어 생산성이 크게 저하되는 문제점이 있다.

최근에는 이러한 고진공 장비를 사용한 플라즈마 전처리의 문제점을 해결하기 위한 대체공정으로써 제조 공정의 단순성과 저비용의 이점을 가지는 폴리이미드의 습식 개질전처리를 통한 계면접착력 향상에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 기 연구결과에 의하면 Upilex-S(biphenyl dianhydride-*p*-phenylenediamine, BPDA-PDA) 폴리이미드는 KOH처리에 의해 carboxylate기가 형성되며, HCl처리에 의해 carboxylate기가 carboxylic acid기로 개질이 된다고 보고되고 있다.⁶⁾ 또한 Ethylenediamine(EDA)처리는 폴리이미드 표면을 amine기로 개질시켜 활성화용액 내에서 침투성과 친수성을 더욱 향상시킨다고 일부 보고된 바 있다.^{7,8)}

그러나 대부분의 기존 연구결과들은 습식 개질전처리를 통한 폴리이미드 표면의 화학구조 변화에 대한 분석이 주로 이루어졌을 뿐, 습식 개질전처리를 통한 폴리이미드와 금속박막 사이의 계면접착력에 대한 정량적인 평가와 습식 개질전처리가 금속/폴리이미드 사이의 계면접착력에 미치는 영향에 대한 연구는 충분히 이루어져 있지 못하다.

따라서 본 연구에서는 무전해 도금 Ni/Polyimide사이의 계면 신뢰성 확보를 위하여 KOH와 EDA 혼용처리를 도입하였으며, 180° 필 테스트를 통해 Kapton-H(pyromellitic dianhydride-oxydianiline, PMDA-ODA)폴리이미드와 무전해 니켈 도금층

사이의 계면과피에너지를 정량적으로 구하였다. 이를 통해 KOH와 EDA처리시간이 Ni/Polyimide 박막 사이의 계면과피에너지에 미치는 영향과 그 원인을 분석하였다.

2. 실험방법

KOH와 EDA처리시간이 Ni/Polyimide 사이의 계면접착력에 미치는 영향을 분석하고자 Cu/Ni/Polyimide의 구조로 시편을 제작하였다. Cu/Ni layer를 형성할 절연기판은 필름 형태로 두께가 50 μm인 PMDA-ODA구조의 폴리이미드(DuPont사의 Kapton-H)가 사용되었고, 폴리이미드기판 표면의 오염 성분 제거를 위해 아세톤으로 30초간 초음파 세척을 실시하였다. 시편의 전체 제작 공정은 크게 습식 개질전처리 공정, 표면 활성화 공정 그리고 도금 공정으로 구분된다.

습식 개질전처리 공정의 경우, KOH처리와 EDA처리를 혼용하였으며, 5M KOH처리는 50°C로 온도를 고정하여 처리하였다. 30초간 수세를 한 후, 150°C에서 30분간 Pre-baking처리를 실시하여 수분을 제거하였으며, 20 vol.% EDA용액에서 50°C로 온도를 고정하여 처리하였다. KOH처리시간에 따른 계면접착력 평가를 위해 제작된 시편은 KOH처리시간을 1, 5분으로 달리 처리하였으며, EDA처리는 3분으로 고정하였다. 또한 EDA처리시간에 따른 계면접착력 평가를 위해 제작된 시편은 KOH처리시간을 3분으로 고정하고, EDA처리시간에 변수를 두어 1, 5분으로 달리 처리하였다. 표면 활성화 공정은 Pd+Sn타입의 catalyst-accelerating 공정을 이용하였다. Catalyzing 공정은 35°C에서 6분간 처리하였으며, accelerating 공정은 10 vol.% H₂SO₄용액에서 4분간 처리하였다. 도금 공정의 경우, 무전해 니켈도금과 황산 동도금의 순서로 이루어졌다. 무전해 니켈도금액은 KPM Tech사의 Nimuden-SX series로 작업조건은 PH 4.5~4.8, 90°C의 온도에서 1분간 도금을 실시하여 0.4 μm의 두께로 니켈을 폴리이미드기판에 형성시켰다. 0.4 μm의 니켈 도금층은 매우 얇아서 180° 필 테스트가 어렵기 때문에, Cu 전기도금을 통해 금속박막의 두께를 증가시켰다. Cu 전기도금은 CuSO₄용액에 H₂SO₄, HCl, 첨가제를 넣고 충분히 교반시킨 용액에서 전류밀도를 20 mA/cm², 1 cm

의 극간 거리를 유지하여 30분간 실시하였고, 이때 얻어진 Cu의 두께는 10.6 μm 였다.

이렇게 제작된 Cu/Ni/Polyimide 시편으로 Figure 1과 같이 180° 필 테스트를 실시하였다. 180° 필 테스트는 0.5×5 cm 시편으로 LLOYD instruments사의 필 테스터기를 사용하였으며, 20N loadcell을 장착하여 2mm/min의 속도로 박리시켜 얻어지는 필링 하중을 시편의 선폭으로 나누어 필 강도(peel strength)를 측정하였다. 필링이 이루어지는 동안 카메라를 이용하여 시편이 박리되는 사진을 촬영하여 Figure 1에서 볼 수 있는 바와 같이 계면 균열선단으로부터 금속박막의 휘어지는 부분을 원호로 근사하여 얻은 반지름의 역수를 취해 금속박막 및 폴리이미드의 최대곡률(K_B^{Metal} , K_B^{PI})을 구하였다. 또한 금속박막과 폴리이미드의 소성변형에너지를 구하기 위해, 바 형태의 Cu/Ni 및 Polyimide 시편을 각각 제작하여 2 mm/min의 속도로 인장시험을 실시하여 각각의 항복강도, 영률, 가공경화지수를 각각 구하였다. 광학현미경을 사용하여 폴리이미드의 표면개질 정도를 확인하였고, 개질된 폴리이미드의 표면조도를 정량화하기 위해 Atomic Force Microscopy(AFM)를 이용하여 1 μm × 1 μm 의 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. KOH와 EDA처리에 의해 개질된 폴리이미드 표면과 파면의 화학적 결합 상태를 관찰하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)분석을 하였다. XPS분석은 VG Microtech ESCA2000의 Al-K α (1486.6eV)를 X-ray 원으로 사용하였고, 이때 binding energy scale은 C 1s의 C-C결합(284.7eV)을 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

습식 개질전처리 된 폴리이미드와 Cu/Ni박막 사이의 필 강도를 180° 필 테스트 방법으로 측정하였다. 이때 180° 필 테스트에 의해 측정된 필 강도(P)에는 수식 (1)에서와 같이 계면파괴에너지(Γ)와 박리 시 금속박막 및 폴리이미드의 소성변형에너지(Ψ)를 포함하고 있다.^{3,9)}

$$2P = \Psi_{\text{Metal}}(K_B^{\text{Metal}}, \sigma_Y, E, t, N) + \Psi_{\text{PI}}(K_B^{\text{PI}}, \sigma_Y, E, t, \alpha) + \Gamma \quad (1)$$

여기서, 금속박막 및 폴리이미드 각각에 대한 K_B 는 박리 중 이루는 최대곡률, σ_Y 는 항복강도, E는 영률, t는 두께, N은 금속박막의 가공경화지수, α 는 폴리이미드의 가공경화지수이다. Cu/Ni박막은 탄성-완전소성(elastic-perfect plastic) 재료로 가정할 수 있고, 굽힘에 의한 Cu/Ni박막의 소성변형에너지는 식 (2)로 표현되며,⁹⁾ 폴리이미드의 소성변형 에너지는 선형 경화(bilinear hardening)재료로 가정한 해석방법의 수식 (3)으로 표현된다.¹⁰⁾

$$\Psi_{\text{Metal}} = M_0 K_e \left[2 \frac{K_B}{K_e} - 5 - \frac{10K_e}{3K_B} \right] (2K_e \leq K_B) \quad (2)$$

$$M_0 = \frac{\sigma_Y t^2}{2\sqrt{3}} \quad K_e = \frac{\sqrt{3}\sigma_Y}{Et}$$

$$\Psi_{\text{PI}} = M_0 K_e \left[\begin{aligned} & \frac{2(1-\alpha)}{3K_B} (5 - 14\alpha + 12\alpha^2 - 4\alpha^3) \\ & - (1-\alpha)(1 + 4(1-\alpha)^2) \\ & + 2(1-\alpha)^2(1-2\alpha)K_B + \frac{4}{3}K_B^2\alpha(1-\alpha)^2 \end{aligned} \right] \quad (3)$$

$$M_0 = \frac{\sigma_Y t^2}{4} \quad K_e = \frac{2\sigma_Y}{Et}$$

여기서, M_0 및 K_e 는 각각 필링동안의 최대 소성모멘트 및 탄성 곡률이다⁸⁾. 필링 동안 소요된 폴리이미드와 Cu/Ni박막의 소성변형에너지를 구하기 위해 필요한 금속박막 및 폴리이미드 각각에 대한 기계적 물성치를 구하였다. KOH와 EDA처리시간을 달리하여 제작한 시편에 대해 인장시험을 실시하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이때 시편의 정보는 KOH처리시간을 달리하고 EDA처리시간을 3분간 고정하여 제작된 시편의 경우에는 KOH처리시간의 변수로 표기하였으며, KOH처리시간을 3분으로 고정하고 EDA처리시간을 달리해 제작된 시편의 경우에는 EDA처리시간의 변수로 표기하였다. 또한 앞으로 사용될 모든 Figure와 본문에 대한 시편의 정보는 위와 동일하

Table 1. Tensile test result of Cu(10.6 μm)/Ni(0.4 μm) and Polyimide(50 μm) films with varying KOH and EDA treatment conditions.

Sample	Mechanical properties		
	σ_y (MPa)	E (GPa)	α
Cu(10.6 μm)/Ni(0.4 μm)	214	62.4	-
NO treated Polyimide(50 μm)	44.8	2.9	0.441
Polyimide films treated by KOH conditions	1min	44.3	2.8
	5min	47.3	2.9
Polyimide films treated by EDA conditions	1min	48.1	2.9
	5min	48.3	2.9

게 표기하였다. Cu/Ni박막은 탄성-완전 소성재료로 거동하였고, 항복강도는 214MPa, 영률은 62.4 GPa이었다. 폴리이미드는 선형 경화재료로 거동하였고, KOH와 EDA처리시간에 상관없이 습식 개질전처리를 하지 않은 폴리이미드와 거의 유사한 기계적 특성을 보였다. 이때 KOH와 EDA처리시간에 따른 평균적인 항복강도와 영률은 각각 47MPa과 2.9GPa이었다. 한편, KOH처리시간이 5분인 경우에는 최대 9.3 μm 의 폴리이미드 두께감소가 있었고, EDA처리시간에 상관없이 폴리이미드의 두께는 습식 개질전처리를 하지 않은 폴리이미드에 비해 약 7.2 μm 정도의 균일한 감소가 있었다. 따라서 습식 개질전처리 조건에 따른 인장 시험에서 응력은 습식 개질전처리 조건에 따라 변

하는 단면적을 고려하여야 함을 알 수 있고, 폴리이미드 자체의 기계적 물성 변화는 없는 것으로 판단된다.

측정된 필 강도에 폴리이미드와 Cu/Ni박막의 소성변형에너지를 감해줌으로써 계면파괴에너지를 구하여 Figure 2에 나타내었다. 그 결과, KOH 1분 처리 시 Ni/폴리이미드 사이의 계면파괴에너지는 $24.5 \pm 0.5 \text{ g/mm}$ 이고, 5분 처리 시 $33.3 \pm 3.9 \text{ g/mm}$ 로써 KOH처리시간이 증가할수록 계면파괴에너지는 증가하는 경향을 나타내었다. 반면, EDA처리시간이 1분인 경우 $31.6 \pm 0.1 \text{ g/mm}$ 이고, 5분 처리 시 $22.3 \pm 0.3 \text{ g/mm}$ 로써 EDA처리시간이 증가할수록 Ni/폴리이미드 사이의 계면접착력은 감소하는 경향을 나타내었다. 금속박막 및 폴리이미드의 소성변형에너지는 계면파괴에너지에 비해 상대적으로 매우 낮았고, 금속박막이 폴리이미드보다 상대적으로 더 많이 변형한 것은 금속박막의 두께가 폴리이미드에 비해 얇아서 보다 쉽게 굽힘 변형을 하기 때문인 것으로 생각된다.

KOH처리시간에 따른 폴리이미드의 표면형상 변화를 확인하기 위하여 KOH와 EDA 각 처리 단계에서 폴리이미드의 표면형상을 광학현미경으로 관찰하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)와 Figure 3(c)에 KOH 1, 5분 동안 처리한 폴리이미드의 표면형상을 나타내었으며, 이를 통해 KOH처리시간이 길어질수록 표면 거칠기 및 굴곡이 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 반면 KOH 1, 5

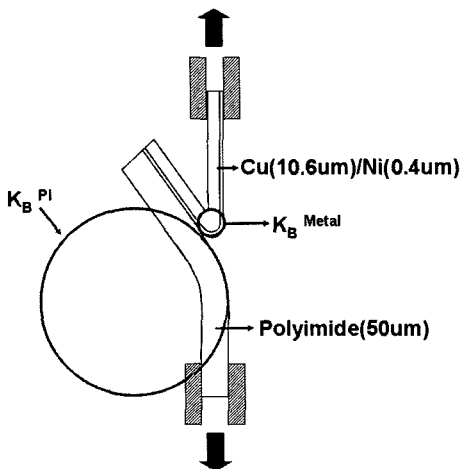


Fig. 1. A schematic diagram of 180° peel test.

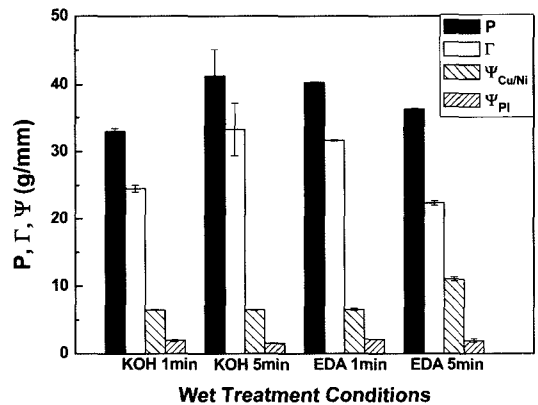


Fig. 2. The changes of peel strength(P), bending energy (Ψ), interfacial fracture energy(Γ) as a function of KOH and EDA treatment conditions.

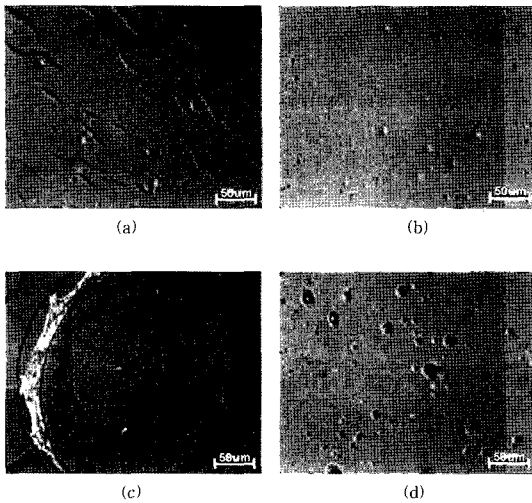


Fig. 3. Optical microscope images of Polyimide surface after KOH and EDA treatments : (a)KOH 1min only, (b)KOH 1min, EDA 3mins, (c)KOH 5mins only, (d)KOH 5mins, EDA 3mins.

분 처리 후, EDA 3분 처리 시의 표면 형상을 나타낸 Figure 3(b)와 Figure 3(d)를 통해 EDA처리를 거치게 되면서 KOH처리에 의해 형성된 표면 거칠기가 감소하여 습식 개질전처리 전의 매끈한 표면 형상이 유지되며, 국부적으로 pin-hole이 형성됨을 확인할 수 있었다. 또한 표면 거칠기가 감소한 폴리이미드의 표면 형상은 EDA처리시간에 상관없이 일정하게 유지되었다. 습식 개질전처리 조건에 따라 폴리이미드 표면에 형성된 pin-hole 밀도와 면적 분율을 촬영된 광학현미경 사진으로 image analyzer를 통해 계산하였다. 그 결과, KOH와 EDA처리시간에 따른 pin-hole의 단위면적당 개수와 면적 분율은 계면파괴에너지의 거동과 무관해 보였으며, KOH와 EDA처리시간에 따른 pin-hole의 평균 단위면적당 개수와 면적 분율은 각각 $4.3 \pm 0.9 \mu\text{m}^{-2}$, $1.4 \pm 0.8\%$ 였다. 폴리이미드에 형성된 pin-hole의 깊이는 계면파괴에너지 향상과 큰 연관성이 있다는 일부 보고가 있으나,⁶⁾ 본 실험의 경우에는 습식 개질전처리 조건과 pin-hole의 연관성은 거의 없는 것으로 판단된다. KOH와 EDA처리시간에 따른 표면 거칠기를 정량적으로 비교하기 위해 AFM을 이용하여 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)와(b)는 각각 KOH 1, 5분 처리 시의 폴리이미드 표면조도를 나타내었으며,

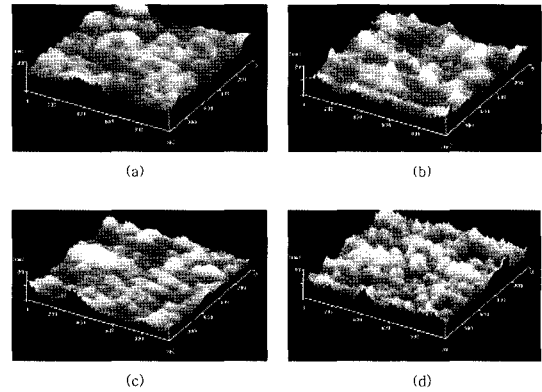


Fig. 4. AFM images of Polyimide surface after treatment by KOH solution for (a)1min (RMS=2.93nm), (b)5mins (2.74nm) and EDA solution for (c)1min (2.10nm), (d)5mins (2.72nm).

Figure 4(c)와 Figure 4(d)는 각각 EDA 1, 5분 처리 시의 폴리이미드 표면조도이다. KOH와 EDA처리시간에 따른 계면파괴에너지의 거동과는 무관하게 RMS값은 $2.65 \pm 0.55\text{nm}$ 로써 거의 일정하였기 때문에 계면을 이루는 두 재료사이의 기계적 고착 (mechanical interlocking) 효과가 존재할 수는 있으나 습식 개질전처리 조건에 따른 계면파괴에너지 변화를 설명해 주지는 못한다는 것을 알 수 있다.

KOH와 EDA처리시간에 따른 필 테스트 후, 박리된 금속박막과 폴리이미드 파면을 FE-SEM으로 관찰하여 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)와 Figure 5(b)는 각각 KOH 1, 5분 처리시의 폴리이미드와 금속박막의 파면을 보여주며, EDA 1, 5분 처리시의 폴리이미드와 금속박막의 파면을 Figure 5(c)와 Figure 5(d)에 나타내었다. 특히 Figure 5(b)에서 필링 방향과 수직으로 폴리이미드가 뜯겨져 나간 형상을 대칭적으로 보이며, 금속박막의 파면에서는 국부적인 필 균열이 SEM 사진 상의 어두운 영역을 따라 존재하였다. 이러한 현상은 Figure 5(d)의 EDA 5분 처리 시 금속박막과 폴리이미드의 파면에서도 관찰되었으며, 금속박막의 파면에서는 필 균열이 존재하는 SEM 사진 상의 어두운 영역이 필링 방향과 수직된 방향으로 진행이 되어 있음을 알 수 있다. 따라서 KOH와 EDA처리시간에 따른 금속박막의 파면형상에서 어두운 영역이 차지하는 상대적인 면적 분율을 SEM 사진으로부터 image analyzer를 이용하여 정량 비교해보았다.

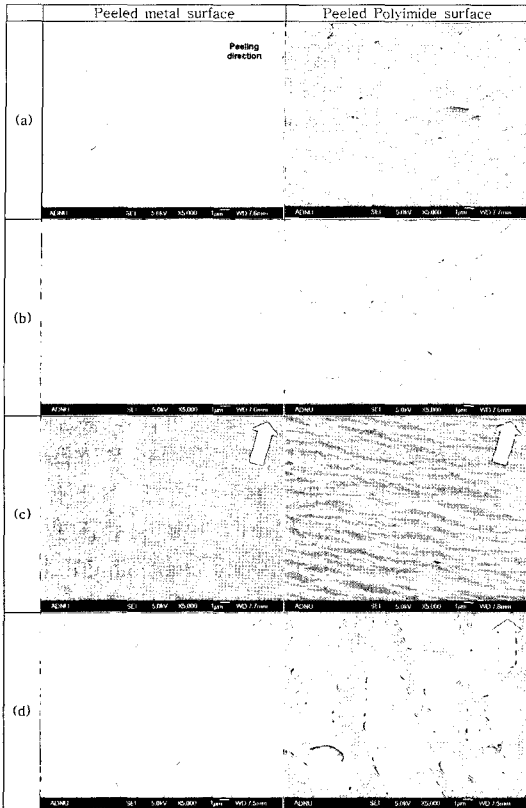


Fig. 5. FE-SEM image of peeled metal and Polyimide surfaces with KOH treatment for (a)1min, (b) 5mins at 50°C and EDA treatment for (c)1min, (d) 5mins at 50°C.

KOH와 EDA처리시간에 따른 계면과피에너지의 거동과 유사하게 KOH처리시간이 증가할수록 금속과면에서 어두운 부분의 면적 비율은 40%에서 최대 56%로 증가하였으며, EDA처리시간이 증가할수록 어두운 부분의 면적 비율은 100%에서 최대 52.3%로 감소하였다. 이는 KOH나 EDA처리시, 폴리이미드 표면 부근의 부분적인 개질층의 두께차이 또는 박리계면이 금속/폴리이미드 계면 및 폴리이미드내부가 혼합된 형태 등으로 인해 발생된 효과로 생각되나, 이러한 서로 다른 영역에 대한 분석과 상대 면적 비율과 계면접착력 사이의 연관성에 대해서는 차후 보다 명확한 규명이 필요하다.

KOH와 EDA처리 후, 폴리이미드 표면의 화학결합 상태를 알아보기 위하여 KOH와 EDA처리시간에 따른 폴리이미드의 표면을 XPS로 분석하여 검

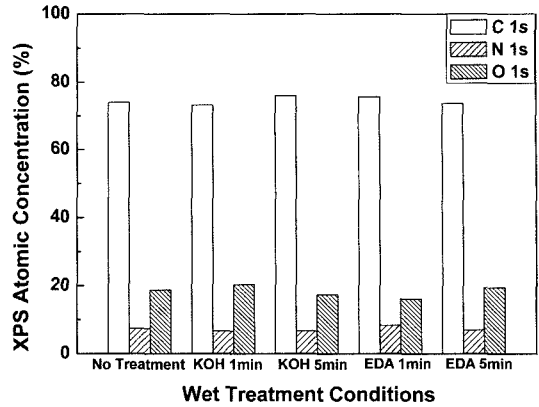


Fig. 6. XPS atomic concentration of the modified Polyimide films treated by KOH and EDA conditions.

출된 각 성분들의 상대 조성 비율을 Figure 6에 나타내었다. C 1s, O 1s, N 1s peak들이 존재하였으며, 성분 비율은 습식 개질전처리를 하지 않은 폴리이미드와 거의 유사한 수치를 보였고, 습식 개질전처리 조건 변화에 대해서도 거의 차이가 없음을 알 수 있다. Figure 7(a)와 Figure 7(b)는 각각 KOH와 EDA 5분 처리 시의 C 1s XPS 스펙트럼을 세부 peak 분리를 실시한 결과를 나타내고 있다. 기존 연구결과에 의하면 습식 개질전처리를 하지 않은 폴리이미드는 C 1s peak 분리 시, C-C결합(284.7eV), C-N결합(285.6eV), C-O결합(286.3eV), C=O결합(288.6eV)의 peak이 존재한다고 보고된 바 있다.^{5,10,12)} 반면 KOH와 EDA처리를 한 폴리이미드의 경우에는 287.5eV, 289.1eV, 288.1eV에서 새로운 peak이 존재하였는데, 각각은 N=C=O (amide기), O=C-OH(carboxyl기), O=C-NH(amine기)의 새로운 결합들임을 확인할 수 있었다.^{6,11)} 또한 O=C-OH, O=C-NH 결합에 대한 세부 peak area fraction을 구한 결과, KOH처리시간이 증가할수록 carboxyl기의 peak area fraction은 3.0%에서 4.2%로 증가하였고, amine기는 5.5%에서 3.1%로 감소하였다. 반면 EDA처리시간이 증가할수록 상대적으로 carboxyl기의 peak area fraction은 4.5%에서 3.1%로 감소하였고, amine기는 5.3%에서 8.2%로 증가하였다. Carboxyl기가 O=C-O-Cu결합을 형성시켜 Cu박막과 폴리이미드 사이의 계면접착력 향상에 기여할 수 있다는 기존 문헌¹²⁾을 참조할 때, KOH처리시간은 carboxyl기의 형성에 영향을 미

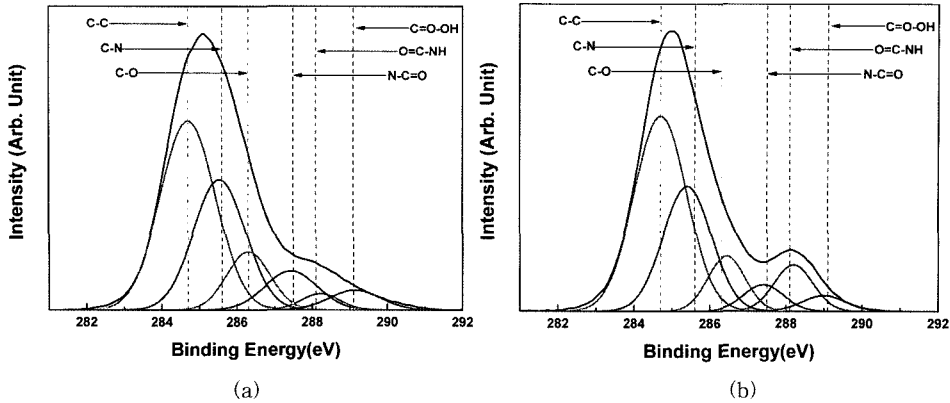


Fig. 7. C 1s core-level XPS spectra of the modified Polyimide surface by (a)KOH and (b)EDA treatment for 5mins.

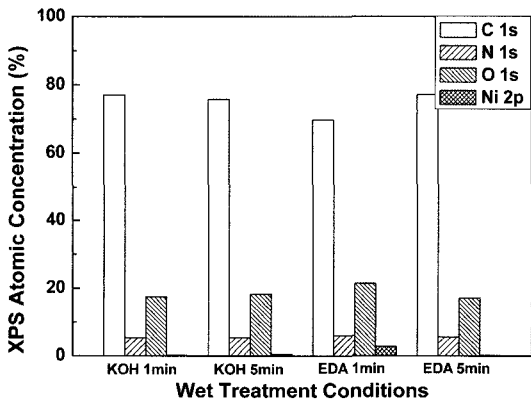


Fig. 8. XPS atomic concentration of the peeled metal surface treated by KOH and EDA treatment conditions.

치며, 이는 계면과피에너지의 거동과 연관성이 있는 것으로 사료된다. 반면 개질된 폴리이미드에

amine기가 형성 될 경우, 이는 Ni박막과 폴리이미드 사이의 계면접착력향상에 기여를 한다고 일부 보고된바 있지만⁸⁾, 본 실험 결과에서는 amine기의 peak 면적 분율이 증가할수록 계면과피에너지가 감소하는 경향을 보여서, 다른 접착기구가 존재함을 알 수 있다.

박리된 금속박막 표면의 화학적 결합을 알아보기 위하여 XPS를 이용하여 분석하였고, 박리된 금속박막에서 검출된 각 성분의 조성 비율을 Figure 8에 나타내었다. 박리된 금속박막의 표면에서는 C 1s, N 1s, O 1s peak이 상대적으로 큰 조성을 가지는 것으로 검출되었으며, Ni 2p peak 스펙트럼이 극소량으로 검출되었다. 이는 박리 시, 금속박막의 파면에 형성된 필 균열에 의해 Ni성분이 소량 검출된 것으로 사료된다. 이러한 XPS 성분 비율 결과는 KOH나 EDA처리시간에 상관없이 파괴경로

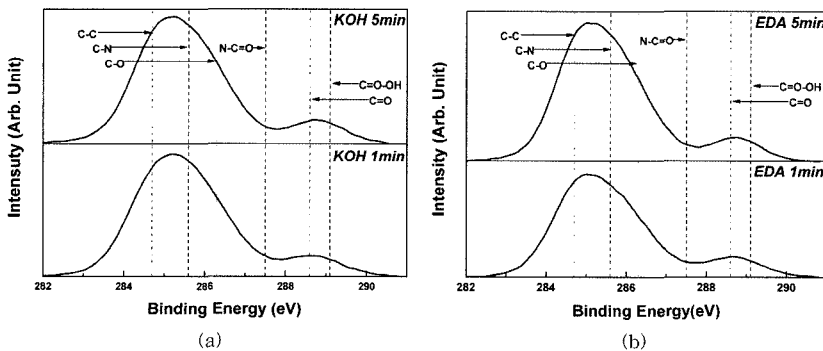


Fig. 9. C 1s core-level XPS spectra of the peeled metal surface by (a)KOH and (b)EDA treatment conditions.

가 모두 폴리이미드 내부인 cohesive 파괴임을 의미한다. Figure 9(a)와 Figure 9(b)에 KOH와 EDA 처리시간에 따른 각각의 박리된 금속박막의 C 1s peak을 나타내었다. 이를 Figure 7과 유사한 방식으로 세부 peak 분리를 실시한 결과, C-C, C-N, C-O, C=O 결합과 KOH 처리에 의해 형성된 것으로 판단되는 N-C=O, O=C-O 결합이 존재하였다. 또한 KOH 처리시간이 증가할수록 O=C-O 결합의 peak area fraction은 3.1%에서 5.3%로 증가하였으며, EDA 처리시간이 증가할수록 O=C-O 결합의 peak area fraction은 6.4%에서 3.7%로 감소하였다. 따라서 KOH와 EDA 처리시간에 따른 계면 파괴 에너지의 거동은 KOH와 EDA 처리시간에 따른 금속박막 표면의 O=C-O peak area fraction 거동과 유사하였기 때문에, 이에 대해 보다 체계적인 분석을 통한 명확한 계면 접착기구 규명이 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

습식 개질전처리 및 무전해 도금공정을 F-PCB에 적용하기 위한 기초실험으로써, 폴리이미드 표면에 습식 개질전처리 조건을 변화시켜 무전해 도금 Ni 박막을 형성하였다. 180° 필 테스트를 통해 측정된 필 강도에서 필링동간의 소성변형에너지를 제거한 Ni/폴리이미드 사이의 계면파괴에너지를 정량적으로 구하였다. KOH 처리시간이 1분에서 5분으로 길어질수록, 계면파괴에너지는 24.5 g/mm에서 33.3 g/mm로 향상되었다. 반면 EDA 처리시간이 1분에서 5분으로 증가함에 따라, 계면파괴에너지는 31.6 g/mm에서 22.3 g/mm으로 감소하였다. AFM으로 측정된 폴리이미드 표면 거칠기가 KOH와 EDA 처리시간과 무관하게 거의 일정한 것으로 보아, 기계적 고착 효과보다는 계면에서의 화학결합구조 변화가 계면파괴에너지 거동에 영향을 미치는 가장 중요한 인자임을 알 수 있다. XPS 분석결과를 통해 습식 개질전처리에 의해 폴리이미드의 표면이 개질되었으며, 이때 형성된 carboxyl기와 amine기가 Ni과 강한 화학결합을 형성시켜 폴리이미드 내부에서 박리가 발생되었다. 또한 KOH와 EDA 처리조건에 따른 계면파괴에너지의 변화는 박리계면에서의 O=C-O 결합과 매우 밀접한 연관성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 산업기술연구회에서 시행한 기본사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. B. Park, I. S. Park, J. Yu, "Interfacial fracture energy measurements in the Cu/Cr/Polyimide system", *Materials Science and Engineering*, Vol. A266, No. 1-2, 261-266, (1999).
2. Y. B. Park, 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*, Vol. 7, No. 2, 123-131, (2001).
3. J. Y. Song, J. Yu, "Analysis of the T-peel strength in a Cu/Cr/Polyimide system", *Acta Materialia*, Vol. 50, No. 16, 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*, Vol. 12, No. 5, 425-433, (2006).
5. S. H. Kim, S. W. Na, N. E. Lee, Y. W. Nam, 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*, Vol. 200, No. 1-4, 2072-2079, (2005).
6. W. Yu, T. M. Ko, "Surface characterizations of potassium-hydroxide-modified Upilex-S polyimide at an elevated temperature", *European Polymer Journal*, Vol. 37, No. 9, 1791-1799, (2001).
7. S. Mazur, P. S. Lugg, C. Yarnitzky, "Electrochemistry of aromatic Polyimides", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 134, No. 22, 346-353, (1987).
8. S. H. Ho, T. H. Wang, H. L. Chen, K. M. Chen, S. M. Lian, A. Hung, "Metallization of Polyimide film by wet process", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 51, No. 8, 1373-1380, (1994).
9. K-S. Kim, N. Aravas, "Elastoplastic analysis of the peel test", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 24, No. 4, 417-435, (1988).
10. A. J. Kinloch, C. C. Lau and J. G. Williams, "The peeling of flexible laminates", *International Journal of Fracture*, Vol. 66, No. 1, 45-70, (1994).
11. A-F. Che, F-Q. Nie, X-D. Huang, Z-K. Xu, K. Yao, "Acrylonitrile-based copolymer membranes contain-

- ing reactive groups: Surface modification by the immobilization of biomacromolecules”, *Polymer*, Vol. 46, No. 24, 11060-11065, (2005).
12. Z. WANG, F. Akihiko, Y. Keiichirou, I. Hideo, B. Tomoyuki, H. Muneaki, T. Sotaro, S. Shoso, K. Hiroshi, 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*, Vol. 16, No. 8, 1027-1040, (2002).
 13. T. Ramanathan, F. T. Fisher, R. S. Ruoff, L. C. Brinson, “Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to Polymers and biological systems”, *Chemistry of materials*, Vol. 17, No. 6, 1290-1295, (2005).
 14. W.-X. Yu, L. Honh, B.-H. Chen, T.-M. Ko, “A study on the interfacial composition of electroless-copper-plated BPDA-PDA Polyimide sheet”, *Journal of Materials Science*, Vol. 13, No. 4, 818-824, (2003).