

불소수지의 무전해 동도금을 위한 단계적 플라즈마 전처리법에 관한 연구

신승한*, 한성호, 김영석

한국생산기술연구원 나노표면기술팀

Study on Two Step Plasma Treatment for Electroless Cu Plating of Fluoropolymer

Seunghan Shin*, Sung Ho Han, Young Seok Kim

Surface Nano-technology Team, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)

(Received 25 March 2005 ; accepted 28 April 2005)

Abstract

Low temperature plasma treatment with different gases and rf powers were performed to improve the adhesion strength between polytetrafluoroethylene(PTFE) and electroless deposited copper. According to the research, H₂ plasma having hydrogen radical was more effective in surface polarity modification than O₂ plasma due to the defluorination reaction. However, surface roughness of PTFE was more increased with O₂ than H₂ plasma. PTFE treated with 120W-O₂ plasma and 250W-H₂ plasma, consecutively showed rougher surface than single step 250W-H₂ plasma treated one and more hydrophilic than single step 120W-O₂ plasma treated one. And it showed 5B tape test grade, which is better adhesion property than 1B or 3B obtained by single step plasma treatment. In addition, adhesion strength between PTFE and Cu deposit is also deeply affected by residual water on its interface.

Keywords : Low temperature plasma, PTFE, 2-step treatment, Electroless Cu, Surface polarity, Surface roughness, Adhesion

1. 서 론

불소수지는 고온 안정성, 내화학성, 낮은 수분흡수 및 저유전상수를 가지고 있어 우주항공, 보호코팅, 미세전자 패키징과 바이오 분야에서 널리 사용되는 소재이다. 특히, 고주파회로용 배선기판 소재로 불소수지의 일종인 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene; PTFE)이 급부상하고 있는데, 이는 불소수지가 넓은 주파수 대역에서의 안정된 유전율, 높은 고주파대역에서의 낮은 유전정접, 난연성과 내오염성, 화학적 안정성 등이 우수하기 때문이다. 그러나 불소수지는 다른 재료와의 접착성 및 가공성이 매우 불량한 단점이 있다¹⁾.

지금까지 금속과의 밀착력 향상을 위한 불소수지의 표면처리방법으로는 크게 습식법인 화학 약품처

리^{2,3)}와 건식법인 저온 플라즈마 처리⁴⁾, UV 또는 레이저^{5,6)} 등에 의한 광조사 처리 등을 들 수 있다. 불소수지의 화학적 표면처리방법은 수년 동안 표면 탈불화(defluorination) 및 반응기 도입에 가장 효과적인 방법으로 알려져 왔다. 특히, 나트륨/액체 암모니아 용액 또는 나트륨/나프탈렌 착체 용액에 의한 탈불화 처리는 현재까지도 금속과의 밀착력 증가를 위해 가장 널리 쓰이고 있는 방법이다. 그러나 화학적 처리방법은 표면처리 조건이 가혹하고 개질반응 조절이 불가능하며, 불소수지 본래의 물성저하가 초래되는 단점이 있다. 또한, 사용 시약이 고가이며 수지를 갈색 또는 흑색으로의 변색시키거나 표면저항을 저하시키는 등 많은 문제점 있어 이에 대한 개선이 필요한 실정이다³⁾.

한편, 대표적인 건식처리방법인 저온 플라즈마 처리는 독일의 프라운호퍼 FEP, 미국의 버지니아대학 등에서 널리 연구되고 있는 분야로 기술적으로 간

*Corresponding author. E-mail : shshin@kitech.re.kr

단하고, 재현성이 좋으며, 가격적인 면에도 장점이 있다. 플라즈마 표면처리는 표면 세척, 에칭, 표면 가공, 표면의 화학적 구조 변화 등을 유도하고 화학적 처리방법과는 달리 불소수지 자체 물성에는 영향을 주지 않으며, 유해한 폐기물도 발생하지 않는다는 장점이 있다. 그러나 저온 플라즈마 처리는 화학적 처리방법에 비해 충분한 접착력을 얻기가 어렵고, 표면 열화(aging)로 인해 시간에 따라 표면 특성이 저하되는 단점이 있다. 이러한 단점 해결을 위해 반응가스의 조성 변화, 플라즈마 유도중합 등 현재 많은 연구가 진행 중에 있다^{7,8)}.

본 연구에서는 불소수지와 금속피막의 밀착력 향상을 위해 탈불화를 용이하게 유도하는 수소와 표면 에칭처리에 효과적인 산소 등의 다양한 반응가스를 이용하여 불소수지 표면처리를 시도하였다. 플라즈마 처리에 의한 불소수지 표면의 물리·화학적 특성변화를 관찰하였고 무전해 구리도금에 의해 형성된 구리피막의 밀착성에 대한 상관관계를 조사하였다. 특히, 반응가스로 산소와 수소를 단계적으로 사용하였을 경우, 불소수지와 구리피막간의 밀착력 변화 거동을 단일가스 처리 시와 비교 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 실험장치

불소수지 표면개질에 사용된 저온 플라즈마 장비는 산업적으로 가장 일반적인 축전결합방식(capacitor coupled plasma)의 RF 플라즈마 장비로 그림 1과 같은 주요 부분으로 구성되어 있다. 본 장비의 최대 출력은 600 W이며, 플라즈마 내부의 전기적 평

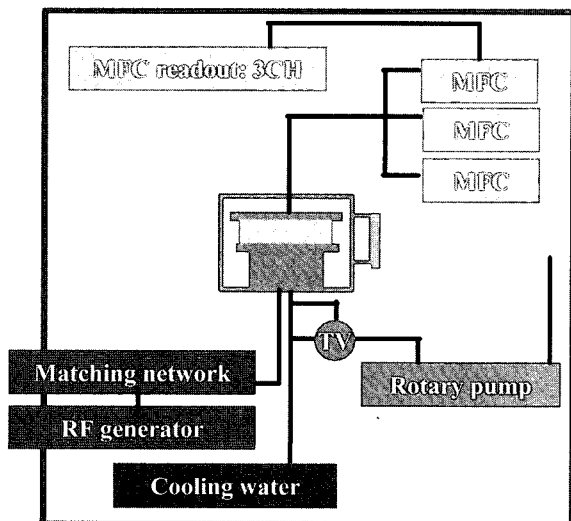


Fig. 1. Schematic diagram of ccp type plasma apparatus.

형상태 유지를 위해 주파수 13.56 MHz의 RF 발생기를 적용하였다. 균일한 표면처리를 위해 양극(anode)은 gas shower head 형태를 채택하였으며, 처리시편이 놓이게 되는 음극(cathode)은 4" 웨이퍼 크기로 수냉 방식이다. 공정기체는 펌프와 압력 컨트롤러로 구성된 진공 시스템과 전자식 mass flow controller(MFC)를 통해 자동 제어하였다.

2.2 실험방법

실험시편은 50 mm×30 mm×1 mm 크기의 PTFE를 사용하였으며, 플라즈마 표면처리전 모든 시편은 테트라클로로에탄(TCE, Junsei) 용매를 사용하여 초음파 세척을 통한 탈지처리를 수행하였다. 공정기체로는 탈불화 반응이 가능한 수소(99.99%)와 표면에칭 및 극성 관능기 유도에 매우 효과적인 산소(99.99%) 기체를 사용하였다. 플라즈마 표면처리시 출력은 0~250 W 범위에서 조절하였으며, 공정기체 유량은 20 sccm, 처리시간은 1.5분으로 고정하였다. 산소와 수소가스를 단계적으로 사용하는 2단계 처리 시에는 각 공정기체의 처리시간을 1.5분으로 하여 전체 처리시간을 3분으로 하였다.

PTFE상의 구리피막 형성은 무전해 도금방법을 이용하였다. 무전해 구리도금은 그림 2에 제시된 순서로 진행되었다. 저온 플라즈마 처리된 PTFE를 초순수(DI water)에 우선 침지(pre-dipping)한 후, 염화제일주석(SnCl₂ anhydrous, 98%, Junsei)과 염화팔라

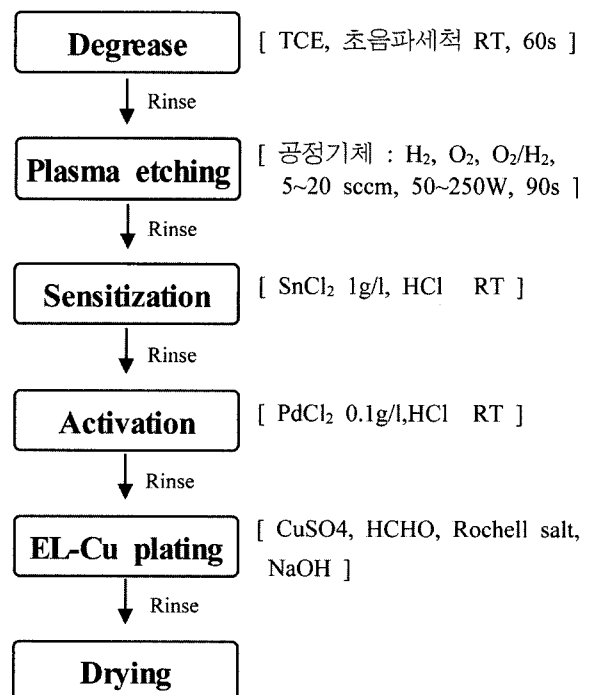


Fig. 2. Process flow chart of electroless Cu plating on fluoropolymer.

Table 1. Composition of electroless Cu plating bath

Reagent		Content
A 500 ml	CuSO ₄ · 5H ₂ O	7 g
B 500 ml	Rochell salt	25 g
	NaOH	4.5 g
HCHO		9.3 g (8.53 ml)

담(PdCl₂, 99.9%, Aldrich) 시약으로 제조된 수용액으로 촉매화를 수행하였다. 초순수로 표면에 흡착된 과량의 촉매를 제거한 다음, 상온에서 20분간 무전해 구리도금을 수행하였다. 본 실험에 사용된 무전해 도금액은 황산구리(CuSO₄ · 5H₂O, 99%, Ducksan), 롯셀염(C₄H₁₂KNaO₁₀, 99%, Ducksan), 포르말린(HCHO, 36~38%, Kanto), 수산화나트륨(NaOH, 96%, Yakuri pure chem.)으로 제조한 것으로 기본 조성은 표 1과 같다.

2.3 분석 및 측정

플라즈마 처리에 따른 불소수지의 물리·화학적 특성 변화로는 탈불소화 및 표면극성 관능기 도입에 따른 표면에너지 변화와 플라즈마 에칭에 의한 표면 조도 및 토폴로지 변화가 대표적이다. 플라즈마 처리에 의한 불소수지의 표면 화학적 변화는 접촉각 측정기(DSA-10, Kusser)와 ESCA(Axis-HS, Kratos analytica)로 분석하였다. 한편, 불소수지의 물리적 특성변화인 표면 조도 및 토폴로지는 AFM(NS3A)과 FE-SEM(Serion, FEI)을 이용하여 관찰하였다. 불소수지의 플라즈마 개질조건과 구리피막과의 밀착력 관계를 고찰하기 위해 cross-hatch cutter(model 295, Ericsson)를 사용, 구리피막의 밀착성을 ASTM D3359법에 의거하여 5회 반복 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소 플라즈마 처리에 의한 표면특성 변화

불소수지의 대표적인 표면화학조성인 -CF₃, -CF₂H, -CF₂-는 각각 6, 15, 18 dyn/cm의 매우 낮은 임계 표면장력을 보이므로 증류수와 같은 극성용매에 대한 젖음성이 거의 없음을 알 수 있다⁹⁾. 따라서 불소수지인 PTFE의 표면에너지 변조는 불소원소의 제거에서부터 시작한다고 하겠다. J.P.S. Badyal 등은 수소 플라즈마를 이용하여 수소 라디칼에 의한 불소수지의 탈불화를 유도하였고 큰 폭의 표면에너지 변화를 보고한 바 있다¹⁰⁾. 이 문헌을 토대로 수소를 공정기체로 하여 PTFE의 표면처리를 수행하였다.

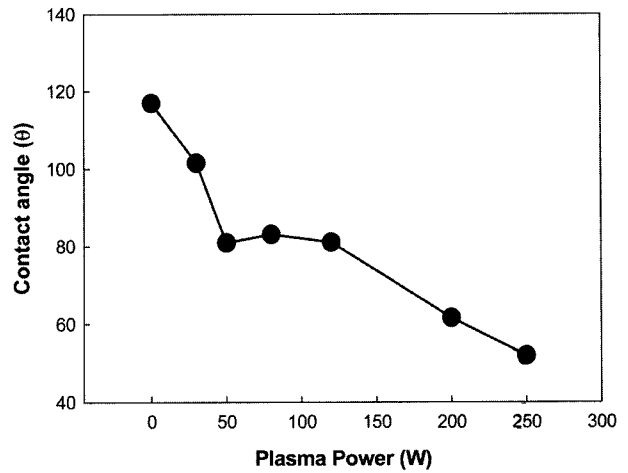


Fig. 3. Contact angle of H₂ plasma treated PTFE with different plasma power (flow rate: 20 sccm, treatment time: 90 sec).

그림 3은 수소 유입량을 20 sccm으로 고정하고 플라즈마 출력에 따른 PTFE의 증류수에 대한 표면 접촉각 변화를 고찰한 것이다. 플라즈마 출력을 250 W까지 단계적으로 증가시키면, 미처리 PTFE의 초기 접촉각인 116.9°에서 접촉각이 점차 감소하여 최저 51.9°로 초기값 대비 50% 이상 감소됨이 관찰되었다. 폴리에틸렌의 증류수 접촉각이 85°임을 참고하면, 수소 플라즈마 처리에 의한 탈불화 촉진 및 산소 포함 관능기의 도입 등의 반응이 발생하였음을 유추할 수 있다.

그림 4는 미처리 PTFE와 120 W, 250 W 출력의 수소 플라즈마로 각각 처리된 PTFE의 C_{1s} ESCA 스펙트럼을 나타내고 있다. 미처리 PTFE는 292 eV에서 >CF₂ 피크가 관찰되고 있으나, 수소 플라즈마 처리에 의해 292 eV의 피크는 감소하고 290~280 eV 영역에 걸쳐 새로운 피크가 다수 발생함

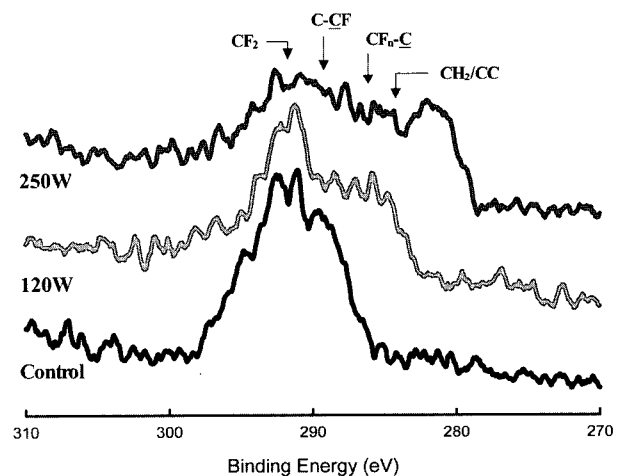


Fig. 4. C_{1s} spectra of H₂ plasma treated PTFE.

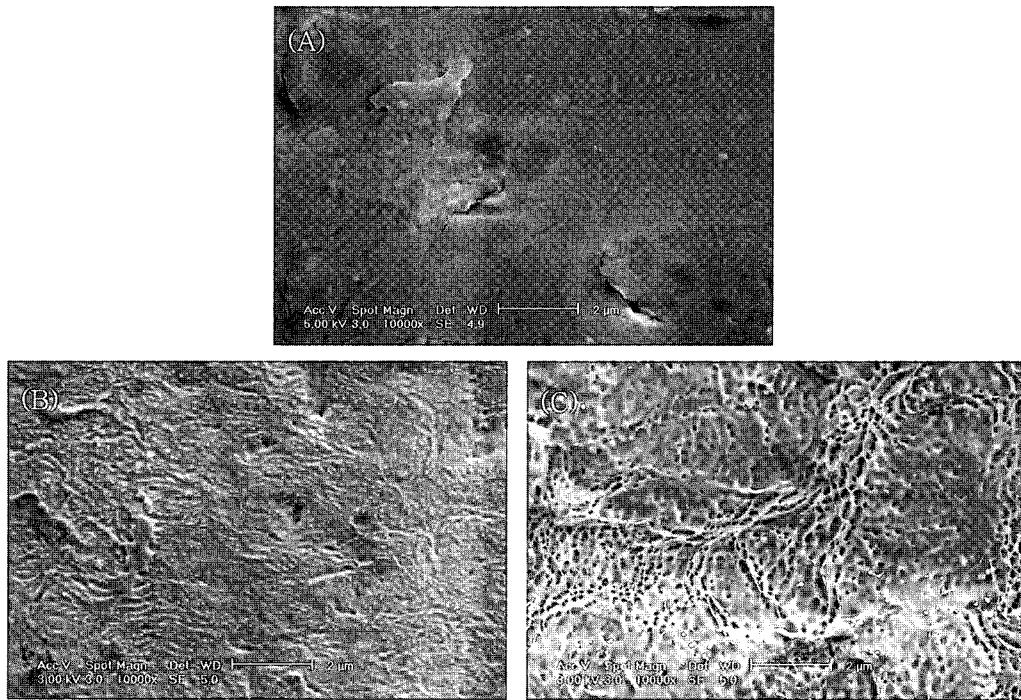


Fig. 5. FE-SEM photos of H₂ plasma treated PTFE; (A) control, (B) 120 W, (C) 250 W.

을 알 수 있다. 문헌에 의하면, 이 영역에 출현하는 대표적인 피이크로는 -CHF-CF_n-(289.5 eV), -CHF-CH₂-(288.3 eV), -CH₂-CF_n-(286.6 eV), -CH₂-CH₂-(284.6 eV) 등으로 대부분 탈불화와 관련된 피이크들이며 일부 산소 접촉에 의한 피이크인 -CH(OH)-CHF-(286.9 eV)도 존재 가능한 것으로 알려져 있다¹⁰⁾.

수소 플라즈마 처리에 따른 PTFE 표면 모폴로지 변화는 AFM과 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 그림 5에 PTFE의 표면 FE-SEM 사진을 제시하였다. 미처리된 PTFE의 표면은 상대적으로 매끈하나, 플라즈마 처리에 의해 표면 피팅(pitting)이 생성되기 시작하면서 기존 미처리 시편과는 다른 표면구조를 보이고 있다. 전체적으로 플라즈마 출력이 증가함에 따라 피팅의 크기가 커지고 표면 에칭이 심화되었다. AFM 이미지도 FE-SEM의 결과와 일치하여, 30 W, 120 W, 250 W 등 출력이 증가할수록 표면굴곡은 더욱 선명해지고 표면조면화도 크게 진전되고 있음을 보여 주었다. 표 2에 AFM으로 측정된 PTFE의 표면조도를 제시하였다. 출력이 낮은 경우, 표면

조도 증가는 미미하나, 250 W로 처리된 경우 평균 조도(R_a)가 44.83 nm로 미처리 대비 약 4.8배 정도 증가함을 알 수 있다.

접촉각 변화, ESCA 분석, 표면 모폴로지를 종합해 보면, 저출력 구간인 0~50 W에서 관찰되는 급격한 접촉각 감소는 수소 라디칼의 탈불화 반응 유도로 표면 화학조성이 변화하였기 때문인 것으로 판단된다. 점차 출력을 증가시키면 높은 에너지를 갖는 불안정 성분인 수소 라디칼, 전자와 이온, 그들의 재결합에 의한 진공 자외선 방출량이 증가하여 PTFE의 용발(ablation) 및 주쇄 분해(chain scission) 등 에칭현상이 활발해져 표면적이 증가하기 시작한다. 이러한 에칭현상은 내부의 새로운 수지를 노출시키므로 표면 접촉각 감소는 다소 완만해질 것으로 예상된다. 그러나 고출력의 경우에는 표면 모폴로지에서도 보듯이 표면 에칭이 과격하게 진행되어 표면적의 급격한 증가뿐만 아니라 탈불화도 매우 활발하게 일어남을 알 수 있다. 또한, 접촉각이 약 50° 정도인 것으로 보아 수지의 표면화학종으로 산소 포함 극성 관능기가 많이 유도되었음을 알 수 있다.

Table 2. Surface roughness of H₂ plasma treated PTFE

Condition	R _{MS} (nm)	R _a (nm)
Control	11.68	9.26
H ₂ -30 W	18.19	14.51
H ₂ -120 W	34.79	26.75
H ₂ -250 W	59.50	44.83

*Rastered area is 5 × 5 μm²

3.2 산소 플라즈마 처리에 의한 표면특성 변화

산소 플라즈마는 매우 공격적이고 다양한 성분들을 포함하므로 비극성 폴리머의 표면 극성화 개질에 가장 효과적인 처리방법이다. 산소 플라즈마에는 O⁺, O⁻, O₂⁺, O₂⁻, O, O₃, 이온화된 오존, 불안정

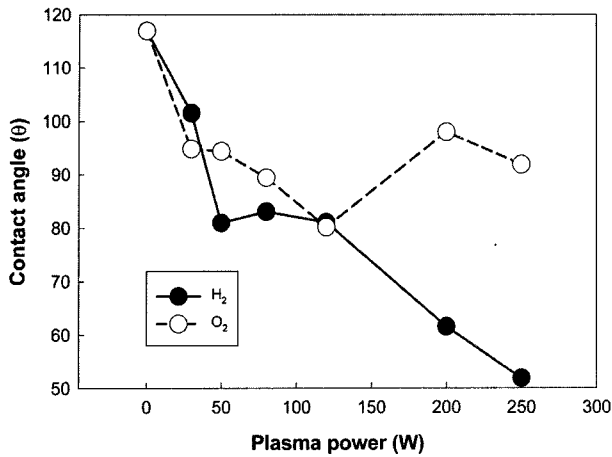


Fig. 6. Contact angle of O₂ plasma treated PTFE with different plasma power (flow rate: 20 sccm, treatment time: 90 sec).

한 산소, 자유전자 등이 존재하며, 이러한 성분들의 재결합에 의한 진공 자외선은 폴리머의 C-C와 C-H 결합을 깨기에 충분한 에너지를 가지고 있다. 따라서 산소 플라즈마의 경우, 복잡한 플라즈마 조성에 의해 타 공정기체에 의한 플라즈마 예칭보다 표면조도 증가가 두드러지며 이 현상은 플라즈마 출력이 증가할수록 심화되는 것으로 알려져 있다¹¹⁾.

산소 플라즈마 처리된 PTFE의 표면 접촉각 변화 거동을 측정 후 수소 플라즈마의 경우와 대비하여 그림 6에 제시하였다. 전체적으로 수소 플라즈마의 경우와 비슷한 양상을 보이고 있으나, 표면극

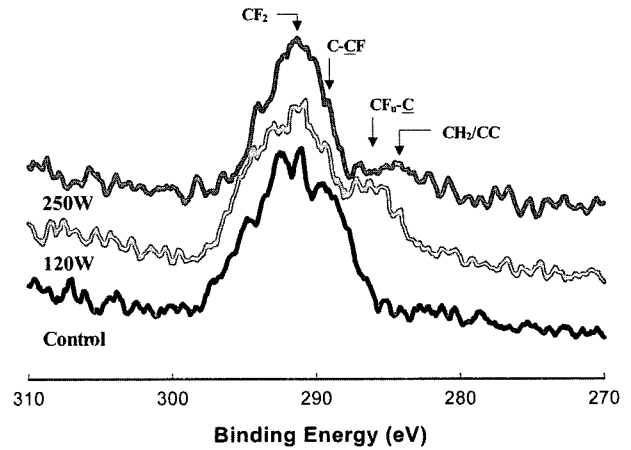


Fig. 7. C_{1s} spectra of O₂ plasma treated PTFE.

성 부여 측면에서는 덜 효과적임을 알 수 있다. 또한, 출력 증가에 따른 지속적인 접촉각 감소도 관찰되지 않았다. 이러한 현상은 산소 플라즈마에는 수소 라디칼에 의한 탈불화 반응처럼 PTFE의 탈불화를 촉진하는 특정한 반응이 존재하지 않기 때문이다. 또한, 산소 플라즈마의 출력이 증가하면 고에너지 입자들의 재결합에 의한 진공 자외선 방출이 빈번하고, 반응성 이온 예칭 현상이 우세해지므로 불소수지 주쇄의 분해가 격렬히 일어나지만, 표면 화학조성에 크게 의존하는 표면에너지 변조는 그다지 효율적으로 진행되지 않았음을 알 수 있다. 그림 7에 제시된 산소 플라즈마 처리 PTFE의 C_{1s} ESCA 스펙트럼을 보면 수소 처리의 경우와 유사

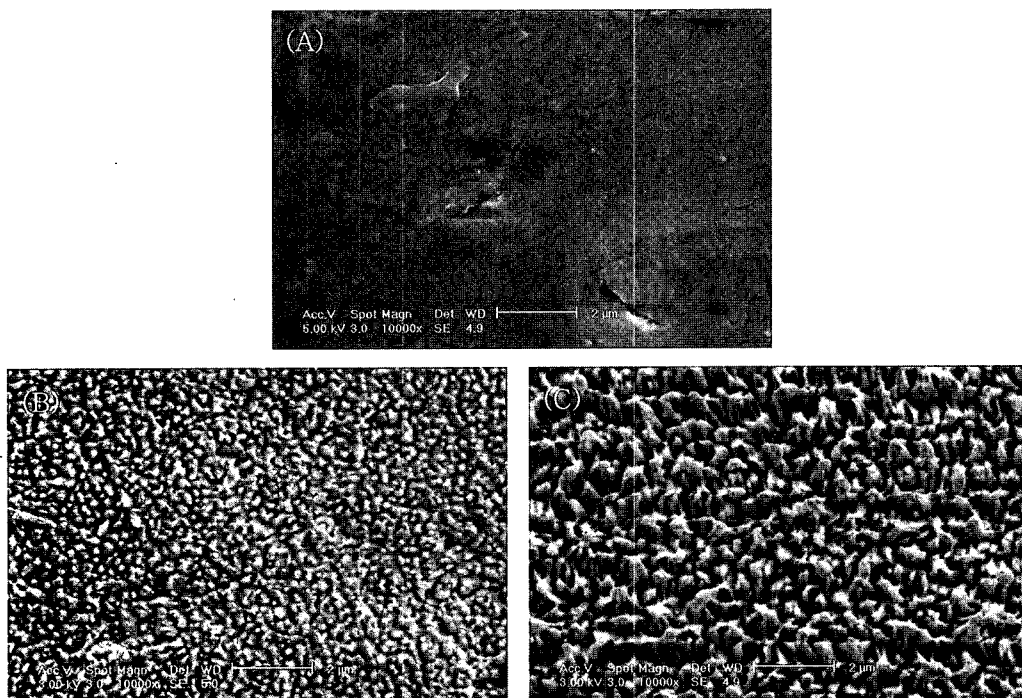


Fig. 8. FE-SEM photos of O₂ plasma treated PTFE; (A) control, (B) 120 W, (C) 250 W.

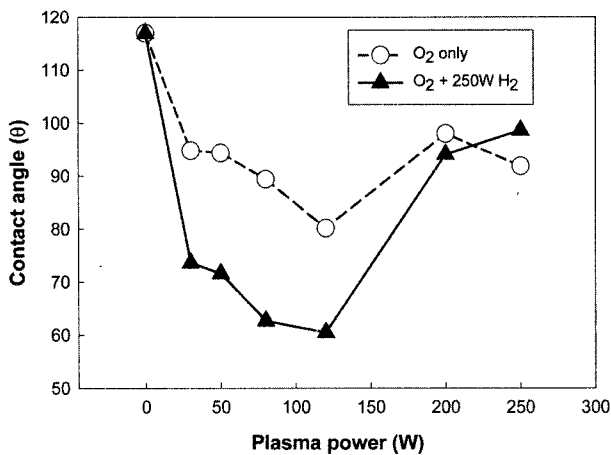


Fig. 9. Contact angle of stepwise plasma treated PTFE with O₂/H₂ (flow rate: 20 sccm, O₂(90 sec)+250 W-H₂(90 sec)).

Table 3. Surface roughness of O₂ plasma treated PTFE

Condition	R _{MS} (nm)	R _a (nm)
Control	11.68	9.26
O ₂ -120 W	69.28	56.13
O ₂ -250 W	138.96	113.28

*Rastered area is 5 × 5 μm²

한 경향을 보이고 있으나, 290~280 eV 영역의 피크가 약하므로 탈불화에 의한 표면 개질정도는 수소 플라즈마에 비해 상당히 낮음을 알 수 있다.

한편, 그림 8에 제시된 산소 플라즈마 처리 PTFE의 표면 모폴로지를 보면, 표면 에칭으로 인해 미처리의 경우와는 현저히 다른 표면구조가 형성됨을 알 수 있다. 이러한 구조는 수소 플라즈마 처리의 경우(그림 5)와도 차이를 보인다. 이는 전술한 것처럼 산소 플라즈마 고출력 처리로 수지의 주쇄 분해가 동반되는 표면 에칭이 매우 우세하게 진행되었음을 암시한다. AFM을 이용하여 표면조도의 정량적 변화를 측정하여 표 3에 제시하였다. 250 W로 처리된 시편의 평균조도가 113.28 nm로 미처리 대비 12.2배, 44.83 nm인 수소 플라즈마와 비교해도 2.5배 정도 큰 값을 보이고 있어 표면조도 관점에서 산소 플라즈마 처리가 유리함을 알 수 있다.

3.3 산소-수소 2단계 플라즈마 처리

수소 및 산소 플라즈마 처리 결과를 분석해 보면, 표면 에너지의 관점에서는 수소 플라즈마가 효과적이고 표면 조면화에는 산소 플라즈마가 효율적임을 알 수 있다. 두 처리방법의 장점만을 도입하기 위해 산소와 수소 플라즈마를 연속적으로 처리하였으며, 가장 효과적 처리조건을 조사하였다.

에칭현상이 우세한 표면 처리를 먼저 수행하고, 추후 표면에너지 변화를 유도하는 것이 효율적이므로 먼저 산소 플라즈마를 시행하고 순차적으로 수소 플라즈마 처리를 수행하였다. 표면에너지 관점에서 250 W의 수소 플라즈마 처리가 가장 효과적인 결과를 보였으므로 본 실험에서는 수소 플라즈마 처리조건은 250 W로 고정하고 산소 플라즈마의 출력을 변동시켜 최적 처리조건을 탐색하였다. 그림 9는 산소 및 수소 플라즈마를 연속적으로 사용하여 처리한 PTFE의 증류수에 대한 표면 접촉각 변화를 측정된 것이다. 전체적인 변화 거동은 산소 플라즈마로만 처리한 경우와 매우 유사하나, 수소 플라즈마 처리의 영향으로 인해 접촉각이 전체적으로 약 20° 정도 낮게 측정되었다. 그러나 수소 플라즈마만으로 처리했을 경우와 비교하면 접촉각 감소 정도는 작았다.

산소-수소 2단계 플라즈마 처리에 의한 PTFE의 표면 모폴로지 변화를 관찰하여 그림 10에 제시하였다. 표면 모폴로지는 산소 및 수소 플라즈마 처리에 의한 특징이 복합적으로 관찰되었으나 대체적으로 산소 플라즈마 처리의 경우와 유사하였다. AFM 이미지도 산소 플라즈마 처리와 유사한 형상을 보였다. 산소-수소 2단계 플라즈마 처리된 PTFE의 표면조도를 측정하여 표 4에 제시하였다. 표면조도는 2단계로 처리한 것이 각각 단일 기체로 표면 처리한 시편에 비해 큰 값을 보였다. 특히, 누적 처리인 2단계 처리에 의한 표면조도는 각 단일 기체처리에 의한 표면조도의 합과 유사한 수치를 보임을 알 수 있다.

3.4 구리피막의 밀착성 변화

PTFE 시편은 플라즈마 처리 즉시 무전해 구리도금을 수행하였다. 표 1에 제시된 조성의 도금액으로 상온에서 20분간 도금을 수행하면 PTFE 표면의 전처리 조건에 따라 0.68~1.01 μm 두께의 구리피막이 형성되었음을 단면 SEM 분석을 통해 확인하였다. 출력 120 W 산소 플라즈마로만 처리된 시편에 도입된 구리피막 평균두께는 0.70 μm이었으며, 120 W 산소/250 W 수소로 2단계 처리한 경우에는 구리피막의 평균두께는 1.01 μm이었다.

일반적으로 무전해 도금된 구리피막의 밀착성은 소지물질의 물리·화학적 표면특성, 피막응력 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 또한, 불소수지와 구리피막의 계면에는 도금공정에 의한 수분이 잔존하게 되는데 이러한 잔존 수분은 소지와 피막의 밀착력을 저하시키는데 결정적 역할을 하는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 본 실험에서도 잔존 수분의 영향을

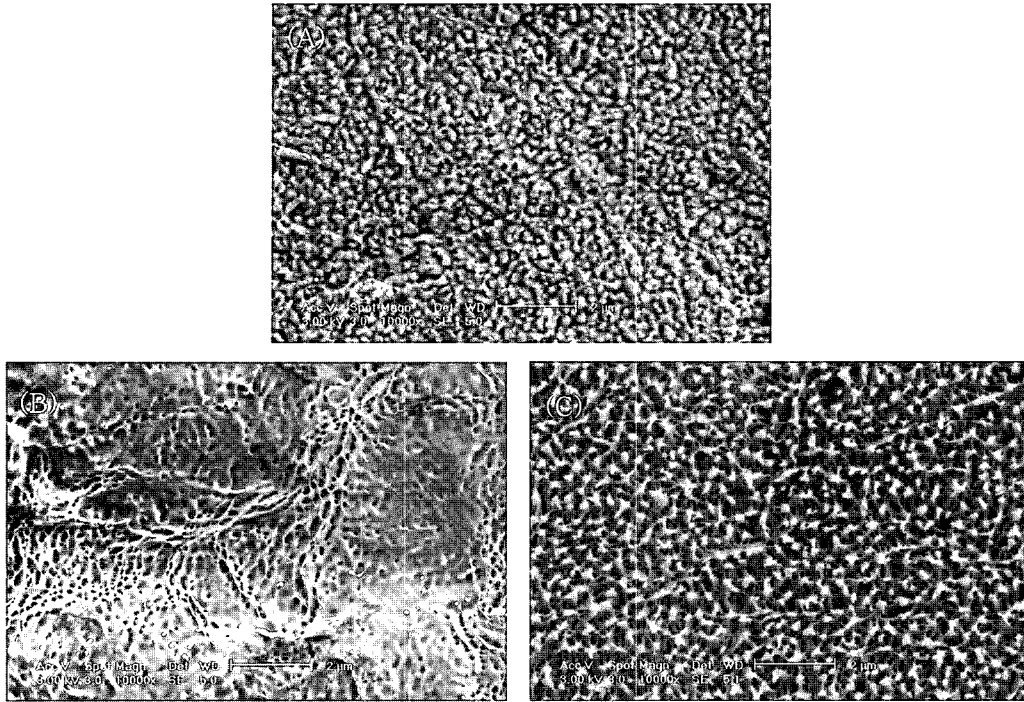


Fig. 10. FE-SEM photos of plasma treated PTFE with different conditions; (A) 120 W-O₂, (B) 250 W-H₂, (C) 2-step(120 W-O₂/250 W-H₂).

Table 4. Surface roughness of stepwise plasma treated PTFE

Condition	R _{MS} (nm)	R _a (nm)
O ₂ -120 W	69.28	56.13
H ₂ -250 W	59.50	44.83
O ₂ -120 W+H ₂ -250 W	121.79	99.32

*Rastered area is 5 × 5 μm²

살펴보기 위해 PTFE를 플라즈마 처리하여 무전해 도금을 수행한 후, 건조시간에 따른 밀착력 변화를 관찰하였다. 표 5에서 보듯이 PTFE와 구리피막의 밀착력은 상온 건조 시 5일 후면 밀착력의 변화가 거의 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 각기 다른 전처리 조건에 대한 PTFE와 구리피막의 밀착력 테스트는 잔존 수분의 영향을 배제하기 위해 상온 건조 5일 이상의 시편에 대해서

만 시행하였다.

각기 다른 전처리 조건에 의한 PTFE와 구리피막의 밀착력 변화를 테이프 검사법을 이용하여 측정 한 후, 그 결과를 표 6에 제시하였다. 120 W 산소 /250 W 수소로 2단계 플라즈마 처리된 시편이 5B 정도로 가장 우수한 밀착성을 보이고 있다. 또한, 수소 플라즈마 처리에 비해 산소 플라즈마 처리가 다소 향상된 밀착성을 보이고 있어 표면극성보다는 표면조도가 밀착력 향상에 좀 더 중요한 인자임을 알 수 있다. 그러나 표면조도가 가장 크지만 표면 극성이 낮은 250 W 산소 플라즈마 처리의 경우에는 밀착성 등급이 2B로 오히려 밀착성의 감소가 관찰되므로 어느 정도의 표면극성 부여도 대단히 중요함을 알 수 있다.

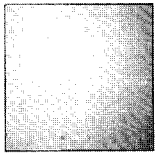
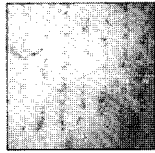
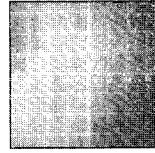
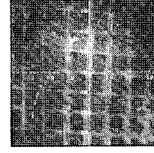
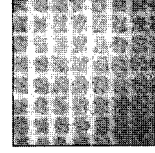
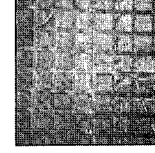
전술한 표면 극성 및 모폴로지 변화와 밀착성 시험결과를 종합해 보면, PTFE상의 구리피막 밀착성

Table 5. Interfacial adhesion of Cu/PTFE with different drying time

	1 hr	1 day	3 day	5 day	7 day
Tape test					
Grade	0B	1B	3B	5B	5B

*O₂-120 W/ H₂-250 W stepwise plasma treatment, EL Cu for 20 min.

Table 6. Interfacial adhesion of Cu/PTFE with different plasma treatment

	Control	H ₂ -120W	H ₂ -250W	O ₂ -120W	O ₂ -250W	O ₂ -120W/ H ₂ -250W ^a
Tape test						
Grade	0B	0B	1B	3B	2B	5B

^aO₂-120 W/ H₂-250 W stepwise plasma treatment, *EL Cu for 20 min.

은 조면화된 PTFE 표면과 금속피막간의 기계적 앵커링(mechanical anchoring)에 주로 기인하는 것으로 판단된다. 한편, 250 W 산소 플라즈마 처리된 시편은 표면조도는 크지만 낮은 표면극성으로 인해 수용액 상태인 촉매액 및 무전해 도금액과의 젖음성(wettability)이 나빠지고, 도금 공정 중 기포가 포집되어 불소수지 표면으로의 구리 금속의 치밀한 석출이 저해 받아 낮은 밀착성을 보이는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라스틱 소재 중 표면에너지가 매우 낮아 대표적 난도금성 소재로 인식되고 있는 불소수지에 무전해 구리도금을 수행하기 위해 환경오염 유발 약품 전처리 대신 저온 플라즈마 전처리 방법을 적용하였다. 지금까지의 연구결과를 간단히 정리해 보면 불소수지와 도금피막과의 밀착력 향상을 위해서는 소재의 균일한 에칭을 통한 표면 조도 증가 및 표면 극성 확보가 필수적이었다. 수소 기체의 경우 표면 극성 향상에는 매우 효과적인 반면 표면 조도가 낮아 높은 밀착력을 보이지 못하였으며, 산소 기체는 표면 조도의 급격한 증가에도 불구하고 높은 밀착력을 얻을 수 없었다. 그러나 두 기체 처리의 장점을 조화시킨 산소/수소 기체를 이용한 2단계 처리 방법은 테이프 검사법 등급이 최대 5B를 보일 정도로 매우 우수한 밀착성을 보였다.

한편, 불소수지와 구리피막의 계면에는 도금 및 세척공정에 의해 수분이 잔존하게 되고, 이는 밀착력 측정 시 계면의 취약점으로 작용하였다. 무전해 구리도금을 수행한 불소수지를 상온 건조할 경우

밀착력은 건조시간이 증가함에 따라 증가하여, 상온 건조 5일 이후부터는 일정한 밀착력을 유지하였다. 동일한 조건으로 도금을 수행하여도 건조공정의 유무 및 방법에 따라 밀착력이 상당히 변화한다는 것로부터 불소수지상의 구리도금은 전처리 공정뿐만 아니라 후처리 공정인 건조공정도 대단히 중요함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Polymers in Electronics, T. Davidson(Ed.), ACS Ser.242, Washington, DC (1984) 25.
2. R. Rye, A. J. Ricco, J. Electrochem. Soc., 140 (1993) 3233.
3. A. J. Howard, R. Rye, A. J. Ricco, D. J. Rieger, M. L. Lovejoy, L. R. Sloan, M. A. Mitchell, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 3556.
4. N. Inagaki, S. Tasaka, Y. W. Park, J. Adhesion Sci. & Technol., 12 (1998) 1105.
5. L. J. Matienzo, J. A. Zimmerman, F. D. Egitto, J. Vac. Sci. Technol. A, 12 (1994) 2662.
6. W. L. Perry, K. M. Chi, T. Kodas, M. Hampden-Smith, R. Rye, Appl. Surf. Sci., 69 (1993) 94.
7. I. Mathieson, D. M. Brewis, I. Sutherland, R. A. Cayless, J. Adhes., 46 (1994) 49.
8. E. T. Kang, Y. Zhang, Adv. Mater. 12 (2000) 1481.
9. 渡邊信淳, 表面, 33 (1995) 463.
10. M. E. Ryan, J. P. S. Badyal, Macromolecules, 28 (1995) 1377.
11. N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic Publ., Lancaster (1996) 21.
12. 岡村壽郎, 無電解メッキの用, 槇書店, 東京 (1996) 90.