

## Cu-18wt% Cr 합금박막과 폴리이미드사이의 접착력 : 열처리 영향

임준홍, 김영호, 한승희\*

한양대학교 재료공학과, \*한국과학기술연구원

## Adhesion between Cu-18wt% Cr Alloy Film and Polyimide : Effect of Heat Treatment

J. H. Lim, Y.-H. Kim, and S. H. Han\*

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

\*Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 131-650, Korea

## Abstract

The effect of heat treatment on the adhesion between Cu-18wt% Cr film and polyimide has been studied by using T-peel test, AES, and XRD. Cu-18wt% Cr alloy and pure Cu films were sputter deposited onto polyimide. Cu was electroplated before and after heat treatment at 400°C for 0.5 hr and 2 hrs respectively. The adhesion of metal film onto polyimide was considerably good before heat treatment, but heat treatment reduced the peel adhesion strength in all specimens. The reduction in adhesion strength values in the specimens which were plated after heat treatment was mainly due to Cr-O rich phase formed in the metal/polyimide interface. In the specimens which were heat treated after plating, the enhanced ductility in the metal films contributes the peel adhesion strength by increasing the amount of deformation in metal strips.

## 1. 서 론

칩을 외부와 연결하는 방법중에서 TAB(Tape Automated Bonding) 방법은 미세회로선이 형성된 테이프를 사용하여 연결하는데 동박(Cu foil)과 폴리이미드를 접착제로 붙인 3층 테이프와 폴리이미드 위에 Cu를 증착한 2층 테이프가 주로 쓰인다.<sup>1, 2)</sup> 이 중 2층 테이프의 경우 전도선으로 사용되는 Cu 박막과 폴리이미드 사이의 접착력이 좋지 않기 때문에 반응성이 좋은 Cr을 스퍼터링 방법으로 Cu와 폴리이미드 사이에 얇게 증착하여 접착층으로 사용하고 있다.<sup>3)</sup> 그러나 Cr 박막을 낮은 Cr 함량을 갖는 Cu-Cr 합금박막으로 대체할 경우 Cr 박막에 비해 접착력이 떨어지지 않으면서

도 두께방향의 전기 전도도 향상, 박막공정 및 에칭공정의 간소화 등의 장점<sup>4)</sup>이 있다. 그러나 실제로 Cu-Cr 합금박막을 이용한 2층 테이프를 사용하기 위해서는 ILB(Inner Lead Bonding), Encapsulation 등과 같은 TAB 공정에서 2층 테이프에 가해지는 열, 에칭공정에 사용되어지는 화학물질의 잔류물, 사용환경에서의 수분 등에 의해 특성의 저하가 없어야 한다. 특히 후공정에서의 열처리는 금속/폴리이미드 계면에 열팽창 계수 차이에 의한 열응력<sup>5)</sup>을 생기게 하거나 계면부근의 금속화산에 의한 계면의 조성을 변화<sup>6, 7)</sup>시키고 혹은 폴리이미드 자체를 퇴화(degradation)<sup>6)</sup>시키거나 테이프 내부에 존재하는 수분이나 화학잔류물 등에 의한 계면화학반응을 가속화<sup>8, 9)</sup>할 수 있

기 때문에 제품의 내구성 및 신뢰도에 큰 영향을 준다. 따라서 본 연구에서는 스퍼터링 방법으로 만든 Cu-Cr/폴리이미드 테이프를 불활성 분위기( $N_2$ )에서 ILB시 분당용 도구에 가해지는 온도( $400^\circ C$ )<sup>10)</sup>로 열처리하여 열에 의해 발생하는 계면 열응력, 폴리이미드 퇴화, 계면조성변화 등의 인자가 합금박막과 폴리이미드사이의 접착력에 어떤 영향을 미치는가에 대해 AES(Auger Electron Microscopy), XRD(X-ray diffraction), T-필 테스트(Peel test) 등의 방법을 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 기판은  $40\mu m$  두께의 BPDA-PDA (Biphenyl tetracarboxylic phenylene diamine) 폴리이미드 필름형태로 완전히 curing된 UBE사의 Upilex-S제품이다. 금속증착전 기판을 에틸알콜로 세척, 건조한 후 지그(jig)를 이용하여 스퍼터 장치의 기판 홀더(substrate holder)에 장착한 뒤 폴리이미드 내부의 수분제거를 위해 진공상태( $10^{-5}$ – $10^{-6}$  torr)에서  $150^\circ C$ , 30분 동안 가열한 후 상온으로 냉각하였다. 직류 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 폴리이미드 필름위에 Cr 함량이 18wt%인 Cu-Cr 합금박막과 순수 Cu 박막을 각각 200nm 두께로 연속적으로 증착하였다. Cu-Cr 합금박막은 디스크 형태의 Cu 타겟 위에 Cr 칩을 배열한 복합 타겟트를 사용하였다. 조성은 동일한 복합 타겟트에서 폴리이미드 필름에 Cu-Cr 합금박막을  $1\mu m$  두께로 증착하여 EDS로 측정하였다. 초기 진공은  $1.5 \times 10^{-6}$  torr, 증착압력은 7mtorr이며 증착하는 동안 기판을 수냉시켰다. 증착된 Cu 박막위에  $20\mu m$  두께의 Cu를 상온에서 황산구리 전해액을 사용하여 전류밀도  $13.3 mA/cm^2$ 로 전기도금하였다. 열처리는 질소 분위기에서 행하였는데 온도를 상온에서  $400^\circ C$ 로 올려서 30분 또는 2시간 유지한 후 상온까지 냉각하였다. Cu/Cu-Cr 박막이 증착된 폴리이미드를 열처리한 후 도금한 시편과 Cu/Cu-Cr/폴리이미드 위에 Cu를 도금한 후 열처리한 시편의 특성을 서로 비교하여 구리도금층의 열처리 효과를 조사하였다. 금속박막과 폴리이미드 사이의 접착력은

T-필 테스트 장치를 이용하여 4mm/min의 인장속도로 측정하였다. Fig. 1에 T-필 테스트 장치의 개략도를 나타내었다. 사용한 T-필 테스트 장치에는 접착력 측정시 박막사이의 각도를 일정하게 유지하는 롤러(roller)장치가 부착되지 않았다. 필 테스트 후 계면에서의 조성변화 및 파괴 경로를 관찰하기 위해서 분리된 금속박막의 폴리이미드 계면부분(파면)을 AES(Perkin-Elmer 670 model)를 사용하여 분석하였다. 떼어낸 금속박막의 파면에서 두께방향으로 알곤 이온 빔으로 에칭하면서 분석(Depth profile)하였다. AES 분석시 사용한 전자 빔의 에너지는 5 keV, 빔 전류는 25.6nA였고 이온 빔 에칭 시 사용한 알곤 이온 빔의 세기는 1 keV였다. 필 테스트 후 X선 회절 분석장치를 이용하여 금속박막이 폴리이미드 필름에서 분리될 때 생기는 금속박막의 소성변형 정도를 측정하였다.<sup>11)</sup> 사용된 X-선원은 Cu 타겟이고 power는 35 keV, 30 mA였다. Cu ( $331$ )면을 이용하여  $Cu\ \alpha_1$ 와  $Cu\ \alpha_2$  피크의 분리정도를 측정하여 변형량을 조사하였다.

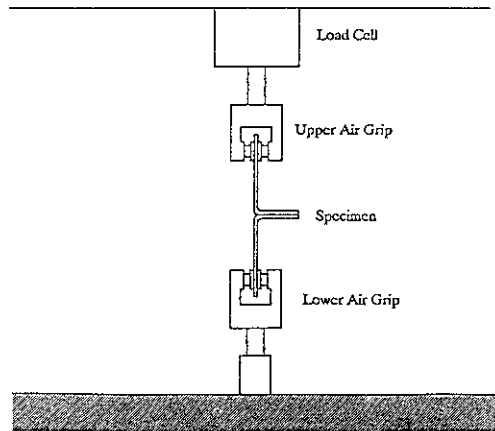


Fig. 1. Schematic diagram of T-peel adhesion test.

## 3. 실험결과

### 3. 1. 열처리 공정에 따른 필 접착력 (Peel adhesion strength)의 변화

Table 1은 Cu/Cu-Cr/폴리이미드 시편 위에  $20\mu m$  두께의 Cu를 전기도금한 후 필 테스트한 시

Table 1. Average T-peel adhesion strength values of metal onto polyimide film

Process	Peel Strength (g/mm)
Plating $\Rightarrow$ Peel test	65.3
Annealing(30min) $\Rightarrow$ Plating $\Rightarrow$ Peel test	40.4
Annealing(2hrs) $\Rightarrow$ Plating $\Rightarrow$ Peel test	34
Plating $\Rightarrow$ Annealing(30min) $\Rightarrow$ Peel test	50.6
Plating $\Rightarrow$ Annealing(2hrs) $\Rightarrow$ Peel test	57.5

편과 400°C, 불활성 분위기( $N_2$ )에서 열처리한 시편의 필 접착력(peel adhesion strength)을 공정 에 따라 비교한 것이다. 각 조건에 따라 최소한 2 개 이상의 시편을 측정하여 평균한 필 접착력을 나타내었다. 열처리 전에는 접착력이 평균 65g/mm 정도로 꽤 큰 값을 가지고 있다. 반면, 열처리하였을 때 공정에 관계없이 모든 시편에서 접착력이 감소하였다. 30분 열처리한 후 도금한 경우 필 접착력이 열처리하지 않은 경우에 비해 약 38% 감소했으나 같은 조건에서 2시간 동안 열처리했을 경우 감소량이 약 48%로서 더 많이 감소하였다. 그러나 20 $\mu$ m두께의 Cu를 도금한 후 열처리 했을 때에는 접착력의 감소가 각각 약 22%(30분), 12%(2시간)로서 앞선 경우보다 적었고 2시간 열처리한 시편의 필 접착력이 30분 열처리한 경우보다 다소 증가하였다.

### 3. 2. 떼어낸 금속박막(Cu/Cu-Cr)의 계면

#### AES 분석

Fig. 2는 30분 동안 열처리한 후 도금한 시편에서 떼어낸 금속박막의 폴리이미드 계면부분을 AES 분석(survey)한 결과이다. as-peeled 상태에서 C, N, O, Cr의 피크가 관찰되었으며 0.5분과 2.5분 in-situ로 알곤 이온빔 스퍼터링한 후 분석한 표면에서도 C, N, O, Cr의 피크를 볼 수 있다. C, N과 O는 기판으로 사용된 폴리이미드의 구성 원소이므로 금속박막의 표면에 폴리이미드가 남아 있음을 알 수 있다. 열처리에 의한 계면 부근에서의 조성변화 및 파괴경로(failure locus)를 조사하기 위해 폴리이미드에서 분리된 금속박막편을

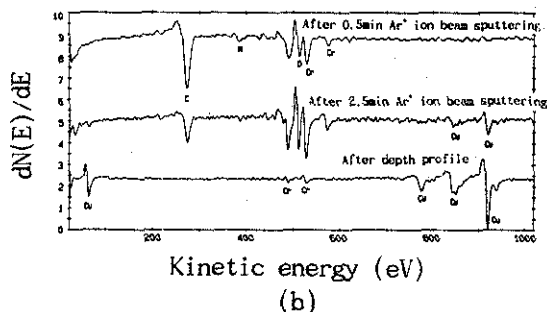
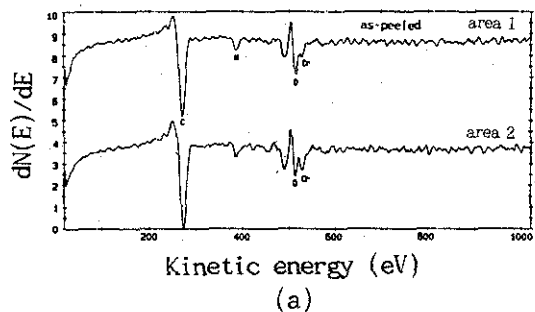


Fig. 2. Auger spectra obtained from peeled metal strip. Spectra in (a) were obtained from the as-peeled specimen. Spectra in (b) were obtained after sputter cleaning.

(The specimen was made by Cu-Cr alloy sputter-deposition, heat treating at 400°C for 30min, and Cu-electroplating)

AES진공조내에 장입하여 금속/폴리이미드 계면 쪽 표면에서 깊이 방향으로 AES분석(depth profile)한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리 전 (Fig. 3a)의 경우 분리된 금속박막 표면에 C, N, O가 상당량 남아있는 것으로 보아 계면근처의 폴리이미드 내부로 파괴가 일어난 것을 알 수 있다. 30분 열처리한 후 도금한 시편(Fig. 3b)에서도 C, N, O가 많이 탐지되므로 Fig. 2에서와 같이 금속박막 표면에 폴리이미드가 남아있다는 것을 다시 확인할 수 있다. 그런데 Fig. 3a와는 달리 계면 부근의 Cr과 O의 양이 상당히 증가된 것을 볼 수 있다. 2시간 열처리한 경우(Fig. 3c)는 Cr과 O의 양이 30분 열처리한 경우(Fig. 3b)에 비해 더 많이 증가하여 폴리이미드와 금속계면은 거의

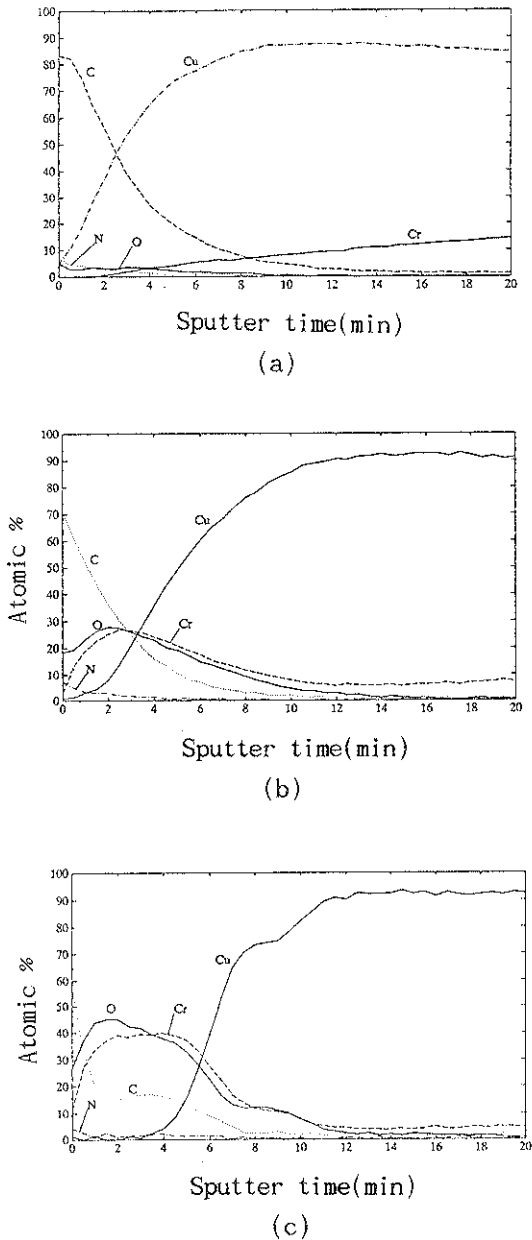


Fig. 3. Auger depth profiles of peeled metal strips.  
 (a) as-plated  
 (b) plated after heat treatment for 0.5 hr  
 (c) plated after heat treatment for 2hrs.

Cr-O로 이루어진 산화물상으로 되어있는 것처럼 보인다. Cu-Cr 합금박막내의 Cr이 본래의 조성인 18% 보다 줄어든 것으로 보아 계면으로 확산

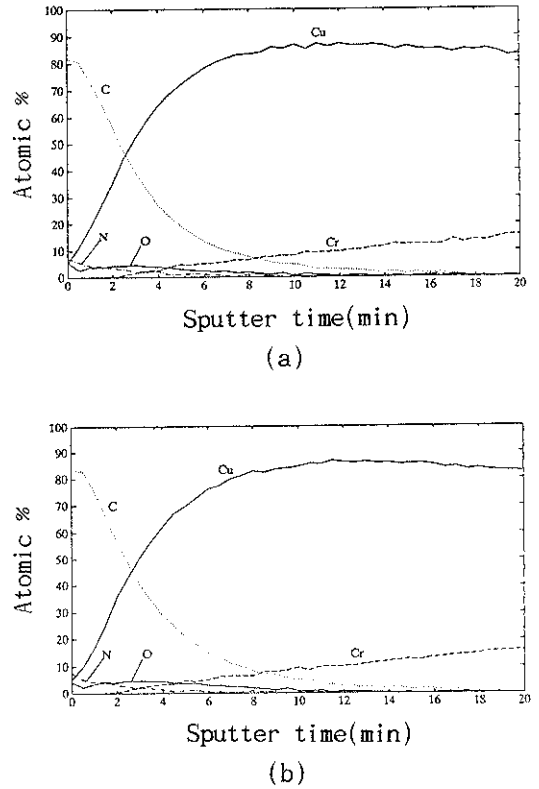


Fig. 4. Auger depth profiles of peeled metal strips.  
 (a) plated and heat treatment for 0.5 hr  
 (b) plated and heat treatment for 2 hrs.

한 것으로 생각된다. 도금한 다음 열처리한 시편에서 분리된 금속띠를 분석한 AES 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4a는 20 $\mu$ m 두께의 Cu를 도금한 후 30분 열처리한 경우이다. 계면에 C, N, O 피크만 존재함을 볼 수 있고 Fig. 3b와 Fig. 3c에서와 같이 Cu-Cr 합금박막과 폴리이미드의 계면에서 O나 Cr의 증가는 나타나지 않았다. Fig. 4b에서도 계면의 뚜렷한 조성변화는 관찰되지 않았다. 이런 AES 분석결과(Fig. 4)는 열처리전의 AES 분석결과(Fig. 3a)와 비슷하므로 두꺼운 Cu 도금층이 폴리이미드 계면으로의 선택적인 확산을 방해하였을 것으로 생각되어진다. 그러나 이에 대한 자세한 확산기구 및 계면 반응물 형성을 규명하기 위해서는 실험이 추가로 필요할 것이다.

### 3. 3. 계면에서 분리된 금속박막(Cu/Cu-Cr)의 XRD 분석

열처리에 의한 계면 조성변화와 Cu 박막의 기계적 성질의 변화가 필 테스트시 금속박막의 소성 변형량에 미치는 영향을 알기 위해서 폴리이미드

에서 떼어낸 금속박막의 소성변형량을 XRD를 이용하여 정성적으로 측정하였다. 떼어낸 금속박막을 폴리이미드 계면쪽에서 두께방향으로 Cu  $k\alpha$  선을 이용하여 측정하였다. Fig. 5a는 도금한 시편을 소성변형시키지 않은 상태에서 측정한 것이다. Cu  $k\alpha_1$ 과 Cu  $k\alpha_2$ 의 미소한 파장 차이에 의해 Cu

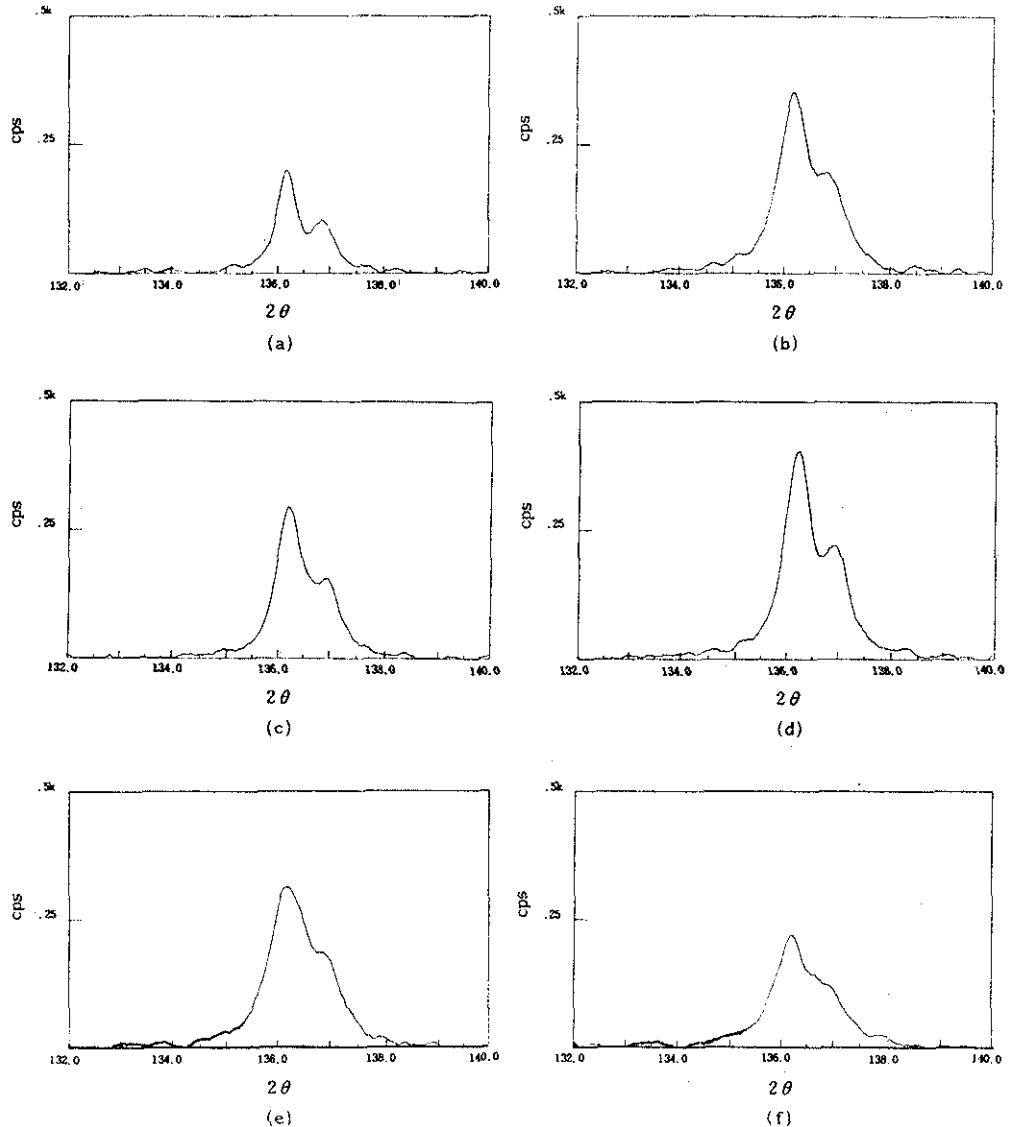


Fig. 5. Diffractometer traces of the Cu (331) line of metal strips.

- (a) as-plated                      (b) plated and peeled                      (c) heated for 0.5 hr, plated, and peeled  
 (d) heated for 2 hrs, plated, and peeled                      (e) plated, heated for 0.5 hr, and peeled  
 (f) plated, heated for 2 hrs, and peeled.

(331)의 회절선이 분리가 되는 것을 분명히 관찰할 수 있다.<sup>11, 12)</sup> 그러나 Fig. 5b에서처럼 접착력을 측정할 경우에는 금속박막이 소성변형을 받아 면간거리가 (331)면과 비슷한 면들이 많이 생겨서 Cu  $ka_1$ 에 의한 회절선과 Cu  $ka_2$ 에 의한 회절선의 line broadening이 어느정도 일어나는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 5c와 Fig. 5d는 각각 30분, 2시간 열처리한 후 도금한 시편을 필 테스트 한 금속박막의 X선 회절 측정결과이다. Fig. 5b에 비해 회절선의 line broadening이 적게 일어나는 것으로 보아 상대적으로 소성변형이 적다고 생각된다. 그러나 Fig. 5e와 Fig. 5f에서처럼 도금한 후 열처리했을 경우에는 필 접촉강도가 Fig. 5b경우보다 낮았으나 금속박막의 소성변형량은 오히려 증가했음을 관찰할 수 있다. 또한 열처리 시간이 길어질수록 소성변형량은 증가했다. 배어낸 금속박막을 폴리이미드 계면쪽의 반대편인 Cu 도금층에서 두께방향으로 조사한 경우에도 Fig. 5와 거의 같은 경향을 나타내었다. 그러므로 X선 회절법의 강도는 대부분 도금층에 의한 것임을 알 수 있다. 이 결과는 필 테스트시 금속박막의 소성변형이 폴리이미드 계면 부근의 금속박막(Cu-Cr 합금박막과 일부 Cu박막)에서 뿐만 아니라 전기도금한 Cu 박막에서도 일어나며 전기도금층의 소성변형정도가 X선 피크 분리정도를 나타내는 척도가 됨을 말해준다. 금속박막과 전기도금층의 인장시험결과에서 볼 때 금속박막을 열처리하면 연성이 증가한다.<sup>14)</sup> 전기도금한 후 열처리한 시편은 열처리 후 전기도금한 시편과 비교하여 전기도금층의 연성이 증가되었으므로 접착력 측정을 하여 계면을 분리시킬 때 금속층을 쉽게 변형시킬 수 있을 것이다.

#### 4. 고 찰

필 테스트할 때 금속과 폴리이미드 계면이 분리될 뿐만 아니라 금속이 소성변형을 받는다. 그러므로 필 테스트로 구한 필 접착력(peel adhesion strength)에는 계면 접착력(interfacial bonding strength)과 금속박막의 소성변형량이 포함되어 있다.<sup>13)</sup> 본 실험의 경우에서도 Cu-18wt% Cr 합금박막/폴리이미드 시편을 열처리하면 금속화산

에 의한 계면에서의 조성변화, 폴리이미드와 금속박막의 열팽창 계수차이에 의한 열응력, 열과 폴리이미드 내부로의 금속화산에 의한 폴리이미드 퇴화(degradation) 등에 의해 계면 접착강도의 변화 및 박막의 기계적 특성의 변화(연성의 증가)<sup>14)</sup>가 일어난다. 스퍼터 증착된 박막의 두께는 도금층 두께에 비해 매우 작으므로 도금층의 기계적 특성이 동일한 경우 스퍼터 증착된 박막의 기계적 특성 변화는 전체박막의 소성변형에 큰 영향을 미치지 못할 것이다. 열처리로 인해 도금층의 기계적 특성이 변화되지 않도록 열처리 후 도금한 시편에서는 열처리에 따라 접착력이 급속히 감소하였다. 이 경우 Cr과 O의 확산에 의한 반응으로 계면근처에 Cr-O상이 생겼는데 이것은 취약한 상이므로 계면근처의 접착력이 감소하였을 것이다.<sup>7)</sup> 또한 폴리이미드의 퇴화도 계면근처의 접착력 감소를 가져올 수 있다고 예상할 수 있다.<sup>6, 7)</sup> 같은 조성의 Cu-Cr 합금박막을 금속 열처리한 시편에서도 접착력의 감소가 있었는데<sup>15)</sup> 이런 짧은 시간의 금속 열처리로는 계면에서의 반응물 생성이나 폴리이미드의 퇴화정도가 미미할 것이므로 이는 열응력에 의해 계면이 약해졌다는 것을 말해준다. 계면의 결합력이 약해지면 상대적으로 금속박막의 소성변형량이 감소할 것이므로 Fig. 5b-d와 같이 열처리한 시편일수록 소성변형량이 줄어들었을 것이다. 또한 필 테스트로 측정할 접착력도 상대적으로 더 감소하였다. Fig. 4의 AES결과에서는 반응생성물이 생성되지 않은 것 같다. 이 경우는 폴리이미드의 퇴화, 열응력의 영향으로 계면의 접착강도(결합력)의 감소가 생길 수 있으며 열처리하여 도금층의 연성이 증가했으므로 소성변형이 쉽게 될 수 있는 등의 서로 상반되는 효과가 있다. 즉 도금 후 열처리한 시편의 경우 계면의 접착강도가 감소하였다라도 금속층의 소성변형이 쉽게 되어 앞의 열처리 후 도금한 시편에 비해 상대적으로 필 접촉강도의 감소가 둔화되었다. 2시간 열처리한 시편에서는 30분 열처리한 시편보다 필 접착력이 증가하였는데 이는 계면의 접착강도의 감소보다 열처리 시간이 길어짐에 따라 연성이 크게 증가되어 금속박막의 소성변형이 더 많아져서 일어난 결과로 해석되어진다.

## 5. 결 론

1) Cu(200nm)/Cu-18wt% Cr(200nm)/폴리이미드(40 $\mu$ m)를 각각 30분, 2시간 열처리(400 $^{\circ}$ C, N<sub>2</sub>)한 후 20 $\mu$ m두께의 Cu를 전기도금한 경우 접착력 감소원인은 열처리지 제면부근에 증가한 O, Cr에 의한 제면 근처의 반응상 형성, 열응력, 폴리이미드의 퇴화 등에 의해 폴리이미드와 Cu-18wt% Cr 합금박막사이의 계면 접착력이 감소하였기 때문이며 따라서 계면이 분리될 때 생긴 금속박막의 소성변형량도 감소하였다.

2) Cu(20 $\mu$ m)를 전기도금한 후 열처리한 경우의 접착력 감소는 계면 열응력 증가와 열에 의한 계면부근의 폴리이미드 퇴화로 생각되어지며 금속박막의 연성증가에 의한 소성변형량 증가때문에 열처리 후 도금한 경우에 비해 필 접착력의 감소량이 상대적으로 적었다. 이 경우 금속박막의 연성증가로 인해 30분 열처리한 경우에 비해 2시간 열처리 했을 때 필 접착강도가 더 높았다.

## 후 기

본 연구는 1992년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다. 또한 박막증착실험에 도움을 준 박영배군과 한국과학기술원 전자재료공학과 첨단소재역학연구실 여러분들, EDS측정에 도움을 준 대우전자의 오명희씨와 AES측정에 도움을 준 한국과학기술연구원의 이정혜씨께 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski : Microelectronics Packaging Handbook, VNR, NY, (1989) 411

2. D. A. Doane and P. D. Franzon : Multichip Module Technologies and Alternatives, VNR, NY, (1993) 403
3. N. J. Chou and C. H. Tang : J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 751
4. 김영호 : 91 첨단공학(신소재 분야) 연구 보고서, 교육부 (1992) 4
5. M. Ohring : The Materials Science of Thin Films, Academic Press, (1992) 419
6. B. K. Furman, D. Neugroschl, and S. Purushothaman : Metallized Plastics 2, (1991) 437
7. B. K. Furman, K. D. Childs, H. Clearfield, R. Davis, and S. Purushothaman : J. Vac. Sci. Technol., A10 (1992) 2913
8. L. J. Matienzo, F. Emmi, D. C. Vanhart, and J. C. Lo : J. Vac. Sci. Technol., A9 (1991) 1278
9. A. D. Katnani, J. Spalik, B. Rands, and J. Baldwin : J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) 2363
10. 오동열, 윤진현 : Advanced and Future Microelectronics Workshop, 대한전자공학회 (1991) 293
11. B. D. Cullity : Elements of X-Ray Diffraction 2nd ed, Addison Wesley, (1978) 290
12. 정태경, 김영호, 유진 : 한국표면공학회지, 26 (1993) 71
13. J. Kim, K. S. Kim, and Y. H. Kim : J. Adhesion Sci. Technol, 3 (1989) 173
14. 박익성, 유진 : 1993년 춘계학술발표대회, 대한금속학회 (한국과학기술원) 271
15. 임준홍, 김영호 : unpublished data