

## 5, 100 mtorr의 증착압력에서 스퍼터 증착한 구리박막층이 Cu/Cr 박막과 폴리이미드 사이의 접착력에 미치는 영향

조철호, 김영호

한양대학교 재료공학과

### The effects of Cu thin films sputter deposited at 5 and 100 mtorr on the adhesion between Cu/Cr film and polyimide

C. H. Joh and Y. H. Kim

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University,

Haengdang-dong, Seongdong-ku, Seoul, 133-791, Korea

#### Abstract

The effects of microstructural change on the adhesion strength between Cu/Cr film and polyimide have been studied. Cr films (50 nm thick) and Cu films (500 or 1000 nm thick) were deposited on polyimide by DC magnetron sputtering. During Cu deposition the Ar pressure was 5 or 100 mtorr. The microstructure was observed by SEM and the adhesion was measured by T-peel test. Plastic deformation of peeled metal strips was characterized quantitatively by using XRD technique. The film in which Cu is deposited at 100 mtorr has higher adhesion strength than the film in which Cu is deposited at 5 mtorr. And in the film with same deposition pressure of 100 mtorr, the adhesion strength is increased as the deposited thickness increases from 500 to 1000 nm. The adhesion change of Cu/Cr can be interpreted as the difference in plastic deformation.

#### 1. 서 론

최근 박막 공정을 이용한 전자부품, 전자소자의 사용이 급증하게 됨에 따라 박막과 기판 간 접착력의 중요성이 부각되고 있다. 박막의 접착력을 측정하는 방법으로 전자산업계에서는 필 테스트(peel test)를 많이 사용한다<sup>1, 2)</sup>. 필 테스트 방법으로 박막을 분리할 때에는 계면의 결합이 끊어질뿐만 아니라 박막 자체도 소성변형되므로 이때 구해지는

필 접착강도는 계면의 결합력뿐만 아니라 계면을 분리할 때 변형되는 박막의 소성변형량도 포함된다<sup>3, 4)</sup>. 그러므로 계면의 결합력이 같더라도 박막을 분리할 때 박막의 소성변형량이 많아지면 박막의 접착력도 증가할 것이다. 동일 계면구조에서 금속 박막의 두께가 달라지면 필접착강도가 달라진다는 보고는 박막의 소성변형량이 박막의 접착력에 영향을 미친다는 것을 의미한다<sup>4)</sup>. 박막을 분리할 때 박막이 받는 소성변형량은 박막의 기계적 특성에 따

라 달라지며 박막의 기계적 특성은 박막의 미세구조에 좌우되므로 필 접착강도는 박막의 미세구조에 따라 영향을 받을 수 있다.

스퍼터 증착방법으로 만든 박막의 미세구조는 증착공정에 따라 달라진다. Thornton의 SZM(Structure Zone Model)에 의하면 스퍼터 증착된 박막의 미세구조는 증착압력과 기판온도에 따라 영역 1(Zone 1), 천이영역(Zone T), 영역 2(Zone 2), 영역 3(Zone 3)로 나눌 수 있다<sup>5, 6)</sup>. 스퍼터 증착압력이 높아질수록 증착되는 원자의 그림자 효과(atomic shadowing effect)가 증가하게 되므로 박막의 미세구조는 증착압력이 낮은 경우의 치밀한 조직에서 증착압력이 높아질수록 열린 계면(open boundary)이 많아지며 주상정의 형태로 자란다. 이러한 박막구조의 변화는 박막의 기계적 특성에 영향을 줄 것이므로 본 연구에서는 증착공정에 따른 접착력의 변화를 측정하여 이러한 박막의 미세구조 변화가 접착력에 미치는 영향에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험 방법

접착력 측정을 위한 기판으로는 완전히 curing된 40  $\mu\text{m}$  두께의 BPDA-PDA 폴리이미드 필름(Upilex-s)을 사용하였다. 직류마그네트론 스퍼터 장치에 폴리이미드를 장입한 후 폴리이미드내의 수분을 제거하기 위해서 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 진공열처리한 후 상온으로 냉각시켰다. 기판 표면을 3분간 아르곤 고주파 플라즈마 처리(Ar rf plasma treatment)를 한 후<sup>8)</sup>, 우선 접착층으로 Cr을 5 mtorr(0.67 Pa)의 증착압력에서 50 nm 증착시키고 그 위에 Cu를 5 mtorr(0.67 Pa)와 100 mtorr(13.3 Pa)로 증착압력을 변화시키면서 각각 500 nm, 1000 nm(1  $\mu\text{m}$ )의 두께로 증착하였다. 증착중 기판은 온도상승을 막기 위해 수냉시켰다. 증착조건에 따른 구리박막의 미세구조는 고분해능 주사전자현미경(모델명: Hitachi S-4200)으로 관찰하였

다. 필 테스트를 하기 위한 충분한 강도를 주기 위해 스퍼터 증착한 Cu 박막 위에 Cu를 CuSO<sub>4</sub> 수용액 속에서 20  $\mu\text{m}$  전기도금한 후, T 필 테스트 방법으로 접착력을 측정하였다. 금속박막의 소성변형량을 정성적으로 분석하기 위해 XRD(X-Ray Diffraction) 방법을 사용하여 Cu(331) 피이크를 얻은 후, 반가폭(FWHM)을 구하였고<sup>9)</sup>, 또한 분리된 금속박막의 계면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

## 3. 실험 결과

구리박막을 스퍼터 증착한 후 도금하기 전의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 증착압력이 높을수록 박막의 밀도가 떨어져 미세균열 또는 열린계면이 많아짐을 알 수 있다. 스퍼터링 방법으로 구리박막을 5 mtorr(0.67 Pa)의 압력에서 증착시켰을 경우에는 매우 치밀한 조직을 가져서 미세균열은 관찰할 수 없으나 표면에 약간의 굴곡이 있음을 확인할 수 있다. 100 mtorr(13.3 Pa) 증착시편은 5 mtorr(0.67 Pa) 증착시편의 경우와는 대조적으로 많은 미세균열이 존재한다. Fig. 1에서 보는바와 같이 스퍼터 증착층의 두께가 증가하면 주상정 사이의 미세균열의 폭도 증가하는데, 이는 타 연구결과와 일치한다<sup>10-13)</sup>. 투과전자현미경으로 관찰한 스퍼터 증착층의 표면도 SEM 결과와 비슷하였다<sup>14)</sup>. 이 경우의 미세조직은 미세균열로 구분지어지는 경계 사이로 rod 형태의 형상(column)이 기판과 수직 방향으로 자란 주상정 구조이다. 이러한 증착압력에 따르는 미세구조의 변화는 Thornton의 SZM(Structure Zone Model)과 잘 일치한다. 증착압력이 5 mtorr(0.67 Pa)인 경우에 얻어진 미세구조는 SZM에서 Zone T에 해당하며, 100 mtorr(13.3 Pa)인 경우에는 Zone 1에 해당한다.

Table 1에 앞서 미세구조를 관찰한 시편의 접착강도를 필 테스트로 측정하여 나타내었다. 모든 시

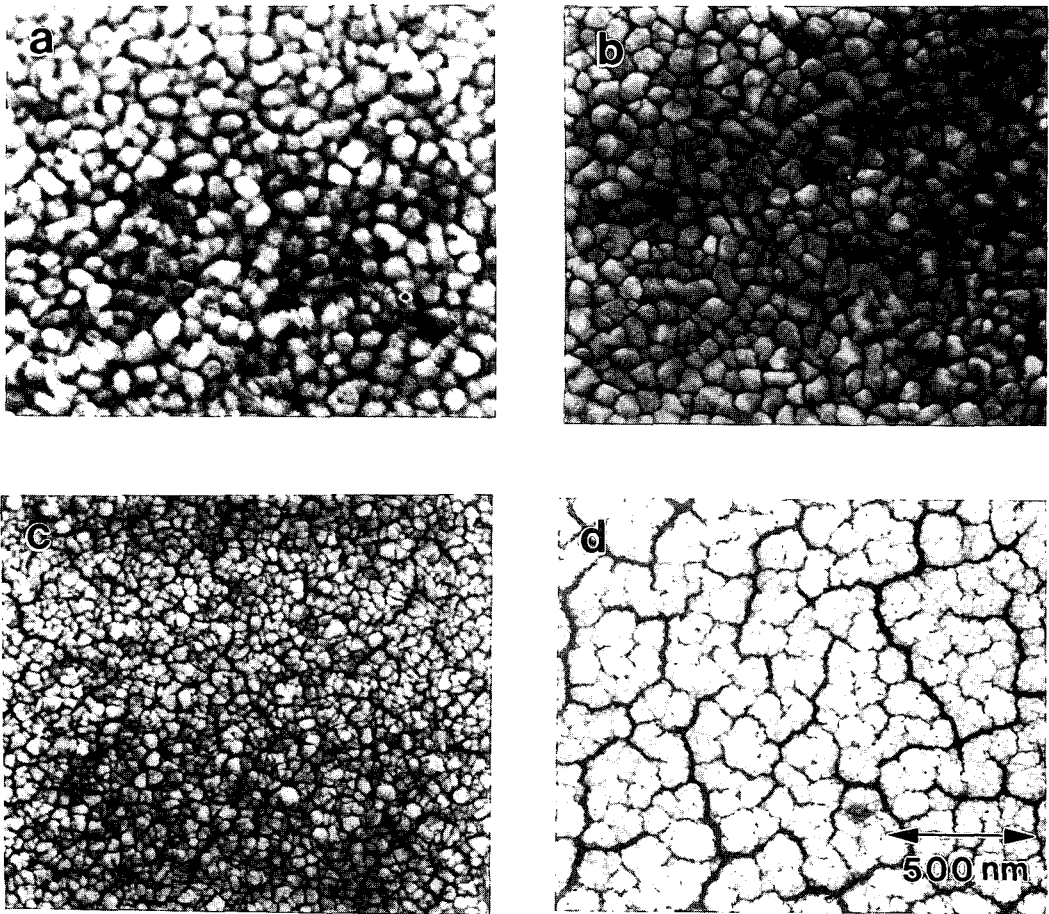


Fig. 1. Scanning Electron Microscopy showing the surface morphology of sputter deposited copper with different deposition pressure and thickness.

(a) 5 mtorr, 500 nm (b) 100 mtorr, 500 nm (c) 5 mtorr, 1000 nm (d) 100 mtorr, 1000 nm

Table 1. Average peel strength and FWHM data

	Deposition Condition	Peel Strength	FWHM( $2\theta$ )
1	Cu(5 mtorr, 500 nm)/Cr(5 mtorr, 50 nm)/Polyimide	52.1 g/mm	0.496
2	Cu(100 mtorr, 500 nm)/Cr(5 mtorr, 50 nm)/Polyimide	62.2 g/mm	0.636
3	Cu(5 mtorr, 1000 nm)/Cr(5 mtorr, 50 nm)/Polyimide	51.6 g/mm	0.494
4	Cu(100 mtorr, 1000 NM)/Cr(5 mtorr, 50 NM)/Polyimide	73.2 g/mm	0.694

편에서 분리가 일어나는 Cr/폴리이미드 사이의 계면결합력은 일정한데도 Table 1에 나타난 바와 같이 증착압력이 높은 경우에 필 접착강도가 증가하

였으며, Cu를 100 mtorr(13.3 Pa)로 증착시킨 경우에는 스퍼터 Cu층의 두께를 증가시킴에 따라 필 접착강도값도 증가하였다. Cu를 500 nm 증착시킨

경우에는 Cu의 증착압력이 5 mtorr(0.67 Pa)에서 100 mtorr(13.3 Pa)로 증가함에 따라 필 접착강도가 약 10 g/mm 증가하였고, 스퍼터 Cu층의 두께가 1000 nm인 경우에는 500 nm인 경우와 비교하여 5 mtorr(0.67 Pa) 증착시편은 필 접착강도 값에 별 차이가 없었으나 100 mtorr(13.3 Pa) 증착시편의 경우에는 필 접착강도 값이 약 11 g/mm 증가하였다.

금속이 소성변형을 받게되면 내부의 결정립들이 불균일 변형을 일으켜 line broadening이 일어나게 되므로 x-선 피크의 반가폭(FWHM, Full Width at Half Maximum intensity)을 이용하여 소성변형량의 정도를 정성적으로 측정하는 것이 가능하다<sup>15, 16)</sup>. 따라서 XRD 방법으로 벗겨진 금속막의 반가폭을  $2\theta$ 로 측정하여 Table 1에 함께 나타내었다. 반가폭이 클수록 소성변형을 많이 받았다는 것을 의미한다. 이 결과는 앞서의 필 접착강도 측정결과와 유사한 경향을 보인다. 즉 Cu 증착압력이 높아질수록 분리된 금속박막의 소성변형량이 크고 5 mtorr(0.67 Pa) 증착 시편의 경우에는 스퍼터 Cu층의 두께에 관계없이 반가폭은 거의 일정한 반면 100 mtorr(13.3 Pa) 시편은 두께가 증가함에 따라 소성변형량이 증가하였다. 이상의 결과에서 Cu의 증착 조건에 따라 필 테스트 도중 금속박막이 받는 소성변형량에 차이가 있음을 알 수 있었다.

5 mtorr(0.67 Pa), 100 mtorr(13.3 Pa)의 증착압력으로 Cu를 500 nm 증착시킨 시편에서 분리된 금속박막의 표면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 계면과 수직방향으로 많은 균열이 생겨 있는데 이런 균열은 필 테스트 할 때 종종 발견되며 계면 분리가 일어나기 전에 응력이 집중되어 peeling 방향과 수직으로 균열이 생길 수 있다<sup>17, 18)</sup>. Cu를 100 mtorr(13.3 Pa)로 증착시킨 경우에 있어서 5 mtorr(0.67 Pa) 증착시편보다 더 많은 균열을 관찰할 수 있는데 균열의 폭이 더 넓은 것으로 보아 균열의 깊이도 더 깊은 것으로 생각된다.

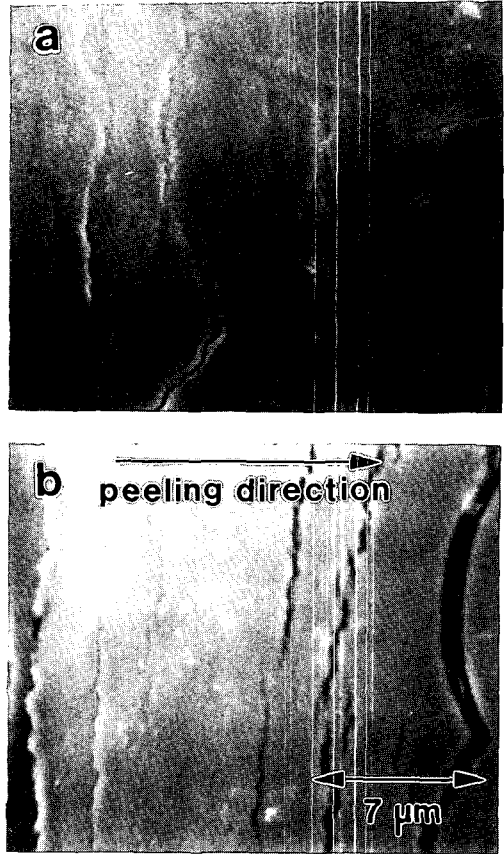


Fig. 2. SEM photographs showing peeled Cr surface. Cu was deposited at (a) 5 mtorr (b) 100 mtorr

#### 4. 고 찰

필 테스트시에는 박막과 기판 사이의 계면에서 분리가 일어날 뿐만 아니라 박막 자체도 소성변형되므로 이때 구해지는 필 접착강도에는 계면을 분리하는데 필요한 힘뿐만 아니라 전체 시스템이 받는 모든 탄소성 에너지가 포함된다<sup>2, 3)</sup>. 박막/계면의 접착력이 강하면 금속박막과 같은 연성이 큰 박막은 소성변형을 많이 받을 것이므로 접착강도 값 중 소성변형량의 기여도가 매우 큰 부분을 차지하며 금속박막의 소성변형량이 증가할수록 필 접착강도는 증가한다<sup>3)</sup>. 본 시편인 Cu 도금층/Cu 증착층/Cr 증착층/폴리이미드 계에서 Cr 증착조건, Cu

도금조건은 모두 동일하며 Cu 증착조건만 다르다. 즉 분리가 일어나는 Cr/폴리이미드의 계면상태는 모든 시편에서 같으므로 각 시편에서의 계면결합력은 동일하다고 가정할 수 있다. 또한 모든 시편을 같은 조건에서 도금하였으므로 도금층의 기계적 성질에는 차이가 거의 없을 것이다. 따라서 앞서 결과에서의 필 접착강도의 차이는 스퍼터 증착압력, 두께 차이에서 오는 스퍼터 구리층의 미세구조 영향일 것이다. 미세구조 변화로 인해 금속박막의 기계적 특성이 달라지면 필 테스트 도중 금속박막이 받는 소성변형량이 변화할 것이다. 벗겨진 금속박막의 반가폭 측정 결과가 필 접착강도와 비슷한 양상을 띠는 것은 이러한 가정을 증명하는 예이다.

증착압력이 증가되면 박막은 주상정 구조를 가지며 주상정 사이에는 계면과 거의 같은 방향으로 밀도가 낮은 열린 계면이나 균열이 생긴다. 이런 미세한 균열이 많은 금속층은 T-필 테스트 할 때 쉽게 구부러질 수 있으므로 결과적으로 금속박막의 소성변형량은 증가할 것이다. 구리증착층에 균열이 거의 없는 경우인 Table 1의 시편 1과 시편 3을 비교하면 접착강도가 거의 같으므로 전체 두께의 미세한 차이에서 오는 영향은 거의 없는 것처럼 보인다. 그러나 균열이 있으면 같은 두께에서도(시편 1과 2의 비교 또는 시편 3과 4의 비교) 접착강도가 증가하였으며 시편 2와 비교한 시편 4의 경우 접착강도가 더욱 증가하였는데 이는 구리 증착층 두께 증가에 따라 더 성장한 균열의 영향으로 생각할 수 있다. 필 테스트 값에 포함된 소성변형량은 주로 도금층의 소성변형 때문이라고 알려져 있으므로<sup>4)</sup> 본 실험에서도 증착압력이 높은 경우 도금층이 소성변형이 더 잘 되었음을 알 수 있다. 또한 이런 균열로 인해 얇은 Cr층이 찢어졌으므로 이런 Cr층을 찢는데 필요한 에너지도 필 접착강도 값에 포함되어 전체 필 접착강도 값을 증가시키는데 공헌할 수 있다.

이상의 연구에서 계면의 결합력이 일정하더라도 증착층의 미세구조를 변화시킴으로써 필 접착강도

를 증가시킬 수 있으며 이러한 변화는 주로 박막의 기계적 성질 변화에 따른 도금층의 소성변형량 증가에 기인한다는 것을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

Cu/Cr/폴리이미드 계에서 Cu 증착층의 증착조건과 두께를 달리하여 접착력 측정 실험을 해본 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) Cu의 증착압력이 100 mtorr(13.3 Pa)인 경우에 5 mtorr(0.67 Pa) 증착 시편보다 접착강도가 높았으며 100 mtorr(13.3 Pa) 증착시편의 경우에는 증착 두께가 500 nm에서 1000 nm로 증가함에 따라 접착강도가 증가하였다. 이는 계면의 원자결합력이 같더라도 증착층의 미세구조가 달라지면 박막의 기계적 특성이 변화하고 이에 따라 박막을 분리할 때, 박막이 받는 소성변형량이 달라지기 때문이다.

2) 필 테스트한 시편의 Cr쪽 계면을 관찰한 결과 증착압력이 높을수록 Cr층에 더 깊고 많은 crack이 관찰되었다. 따라서 증착압력이 높은 시편의 필 접착강도에는 Cr/폴리이미드 계면의 결합을 분리하는데 필요한 계면 에너지와 계면을 분리할 때 받는 금속층의 소성변형 에너지뿐만 아니라 Cr 박막층에 균열을 생성하게 하는 에너지도 포함되어 있다.

## 감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 목적기초특정 연구과제 지원(과제번호:94-0300-08-01-3)에 의해 이루어 졌으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. P.A. Steinmann and H.E. Hintermann : J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989) 2267

2. N. Aravas, K.S. Kim, and M.J. Loukis :  
Mat. Sci. Eng., A107 (1989) 159
3. 이 태곤, 임 준홍, 김 영호 : 한국표면공학회지  
28, (1995), 219
4. J. Kim, K.S. Kim, and Y.-H. Kim : J.  
Adhesion Sci. Technol., 3 (1989) 173
5. J.A. Thornton : J. Vac. Technol., A11  
(1974) 666
6. J.A. Thornton : J. Vac. Technol., A12  
(1974) 830
7. T.S. Oh, S.P. Kowalczyk, D.J. Hunt, and J.  
Kim. : J. Adhesion Sci. Technol., 4 (1990)  
119
8. K.S. Kim and N. Aravas : Int. J. Solids and  
Struct., 4, (1988), 417
9. J.H. Lim, T.G. Lee and, Y.-H. Kim : The  
Second Pacific Rim International Confer-  
ence on Advanced Materials and Process-  
ing, Vol. 2 (1995) 1127
10. J.A. Thornton : Ann. Rev. Mater. Sci., 7  
(1977) 239
11. 정 태경, 김 영호, 유 진 : 한국표면공학회지, 25  
(2) (1992) 90
12. P. Bai, J.F. McDonald, T.-M. Lu, and M.J.  
Costa J. Vac. Sci. Technol., A4 (1991) 2113
13. S. Craig and G.L. Harding : J. Vac. Sci.  
Technol., 19 (1981) 205
14. C.H. Joh and Y.-H. Kim : MRS 1996  
Spring Meeting Abstract p. 449
15. B.D. Cullity : Elements of X-ray Diffrac-  
tion, 2nd ed., Addison Wesley, (1978) 249
16. J.I. Goldstein, D.E. Newbury, P.Echlin, D.C.  
Joy, A.D. Romig, C.E. Lyman, C. Fiori, and  
E. Lifshin : Scanning Elctron Microscopy  
and X-ray microanalysis, 2nd ed., (1992)  
391
17. K. Kendall : J. Phys. D : Appl. Phys., 8  
(1975) 1722
18. J.Kim, K.S. Kim, and Y.-H. Kim : J.  
Adhesion Sci. Technol, 3 (1989) 175