

## 구리/에폭시 계의 필 접착력 분석

최광성, 유 진, 이호영

한국과학기술원 재료공학과

## Peel Strength Analyses of Copper/Epoxy System

K. S. Choi, Jin Yu and H. Y. Lee

Dept. of Materials Science &amp; Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology

Taejon, Korea 305-701

## Abstract

In order to study the effect of interface oxides on the adhesion strength of the copper/epoxy system, copper foils were immersed in black oxide or brown oxide forming solutions before lamination with epoxy prepregs, and variation of peel strength with the treatment time were investigated. Results showed that peel strength decreased rapidly up to 1 minute of treatment time and remained constant in the case of the black oxide treated specimens, which was accompanied by the thickening of  $\text{Cu}_2\text{O}$  at the Copper/Epoxy interface during the period. In contrast, peel strength increased rapidly up to 1 minute of treatment time and remained constant in the case of the brown oxide treated specimens, which could be ascribed to the thickening of  $\text{CuO}$ . Subsequent heat treatments of the Copper/Epoxy laminations at  $120^\circ\text{C}$  in air showed that peel strength remained constant in the case of the black oxide treated specimens but decreased gradually in the case of the brown oxide treated specimens. Following XPS analyses revealed that the latter was possibly caused by the coalescence of  $\text{CuO}$  at the Copper/Epoxy interface into  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

## 1. 서 론

최근 전자제품들의 고속화, 다기능화 및 소형화의 추세에 따라 반도체 패키지의 실장방법이 고도화되고, 작동중인 칩에서는 다량의 열이 방출하기 때문에 인쇄회로기판을 비롯한 여러 전자부품에서 구리/고분자 계면의 접착력 향상이 요구되어

왔다. 그러나, 구리/고분자 계는 첫째, 접착력이 약하고<sup>1-3)</sup> 둘째, 구리나 구리산화물로 인한 고분자의 퇴화<sup>4-7)</sup> 셋째, 구리의 부식으로 인한 접착력 약화<sup>8)</sup> 넷째, 고분자의 수분흡수로 인한 접착력 약화<sup>4, 9)</sup> 다섯째, Solder Dip Process 등과 같은 고온과정을 거치는 동안 에폭시에 흡수된 수분의 증기화에 의한 구리/에폭시 계면에서의 층분리 발

생<sup>9)</sup> 등의 문제가 있다. 이외에도 산화층이 고분자와의 상호작용으로 불안정해지거나 혹은 joint edge에서 부식이 발생하여 접착력이 약해지기도 한다. 특히, PCB에서 경화제로 사용되는 Dicy는 구리산화물을 불안정하게 하는 것으로 알려져 있다.

지금까지의 연구를 살펴보면 구리/고분자 계의 접착력을 향상시키기 위하여 다음의 세 가지 방법이 중점적으로 연구되어왔다. 첫째는 에폭시와 접착(lamination)하기 전에 알칼리 용액에서 산화처리하는 방법이고<sup>10-12)</sup>, 둘째는 접착력을 향상시킴과 동시에 사용중에 구리의 산화를 방지하기 위하여 구리표면에 유기물을 형성하는 방법이며<sup>8, 10, 13, 14)</sup>, 셋째는 구리에 합금원소를 첨가하는 방법<sup>10)</sup>이다.

본 연구에서는 구리 박판을 뜨거운 알칼리 수용액에 담궈 표면에 산화층을 형성시킨 후, 에폭시 프리프레그와 접착한 후 산화시간에 따른 필 접착력의 변화를 측정하여 산화물의 형성이 구리/에폭시 계의 필 접착력에 미치는 영향 및 신뢰성에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

산화물을 형성시키기 위하여 두께 50 $\mu\text{m}$ 인 구리 박판을 아세트 용액 및 알코올, 증류수에서 단계적으로 세척한 후, Sodium Persulfate( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )수용액에서 2분간 예칭하였다. 그 후 구리 박판을 뜨거운 알칼리 용액에 담궈 각각 black oxide와 brown oxide 처리를 행하였다. 각 산화물의 형성조건을 Table 1에 나타내었으며, 각각의 산화물에 대하여 최대 산화물 처리를 행한 시간은 20분이었다.

형성된 산화물의 상(phase)은 소각 XRD를 이용하여 분석하였고, 두께는 전기 화학적 방법인 galvanostatic reduction method를 사용하여 측정하였다. 산화막을 전해시킬 때에 기준전극으로는 SCE(saturated calomel electrode)를 사용하였고, 보조전극으로는 백금을 사용하였다. 시편에는 1mA

Table 1. Forming Conditions for Black and Brown Oxide.

산화물 형성조건	Brown Oxide	Black Oxide
조 성	$\text{NaClO}_2(160\text{g/l})$ $\text{NaOH}(10\text{g/l})$	$\text{NaClO}_2(37.5\text{g/l})$ $\text{NaOH}(50\text{g/l})$ $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}(100\text{g/l})$
온 도	70 $^\circ\text{C}$	95 $^\circ\text{C}$

/ $\text{cm}^2$ 의 일정전류를 흘려주었고, 시간에 따른 전위(potential)의 변화를 컴퓨터가 자동으로 기록하도록 하였다. 전해액은 0.1M NaOH 수용액을 사용하였으며, 전해액은 실험도중에 질소가스로 계속하여 정화(purge)시켰다.

Galvanostatic reduction method는 일정한 양의 전류를 흘려주면서 그에 따른 전위의 변화를 관찰하는데, 전극에서 특정반응이 일어난다면 그 특정반응이 일어나는 동안에는 일정한 전위가 유지된다. 따라서, 이러한 특정 전위에서 일어나는 특정한 반응 및 그 반응이 일어나는 시간(t), 일정하게 흘려준 전류(i) 그리고 반응면적(A)을 알면 Faraday' law로부터 반응물의 두께를 계산할 수 있다<sup>1, 2, 15)</sup>.

$$\delta = \frac{QV}{nFA} = \frac{itV}{nFA} \quad (1)$$

여기서,  $\delta$ 는 반응물의 두께를 Q는 전하량을 F는 패러데이상수를, n은 valence change(즉,  $\text{Cu}_2\text{O} : 2$ ,  $\text{CuO} : 2$ )를 V는 반응물의 몰(mol)당 부피를 각각 의미한다. 구리산화물의 몰당 부피는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 23.9 $\text{cm}^3/\text{mole}$ 이고,  $\text{CuO}$ 가 12.4 $\text{cm}^3/\text{mole}$ 이다.

본 실험의 경우에는 전해액에 노출된 구리산화물 중에  $\text{CuO}$ 가 먼저 구리로 환원된 후  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 구리로 환원된다고 가정하였다. 그러나 실제로는 전위가 바뀌어도  $\text{CuO}$ 의 환원이 완전히 끝나지 않았다는 보고가 있고, 구리산화물의 표면거칠기로 인하여 10% 정도의 오차가 발생한다는 보고도 있다<sup>15)</sup>.

이렇게 산화처리된 구리 박판위에 두산전자 제조의 에폭시 프리프레그(모델 ED7, 두께 0.2mm)를 8장 얹어 두께가 1.6mm가 되게 한 후<sup>16)</sup>, 열압축기(hot press)로 열과 압력을 가하여 에폭시 프리프레그를 경화시켰다. 이형제로는 테프론을 사용하였다(Fig. 1 참조). 7기압의 압력을 가하면서, 80°C에서 30분간 유지하고 분당 3°C씩 130°C까지 상승시킨 다음 130°C에서 2시간을 유지한 후 냉각수를 흘리지 않고 냉각하였다. 이렇게 경화시켜 만든 구리/에폭시 접착시편을 1cm×13cm로 크기로 자른 후 에폭시와 구리 박판의 양끝을 각각 그립(grip)으로 잡고 25mm/min의 속도로 180° 필 접촉력을 측정하였다. 파괴계적(failure locus)을 알아보기 위하여 구리쪽 및 에폭시쪽 파면을 소각 XRD 및 AES를 사용하여 분석하였다.

신뢰도 실험을 하기 위하여 black oxide 형성용액에서 5분간 담근 구리 박판과 brown oxide 형성용액에서 3분간 담근 구리 박판을 에폭시 프리프레그와 접착한 후, 120°C 공기분위기에서 최대 100시간까지 유지하였다. 그런 다음, 180° 필 접촉력을 측정하였고, 파괴계적을 살펴보았다.

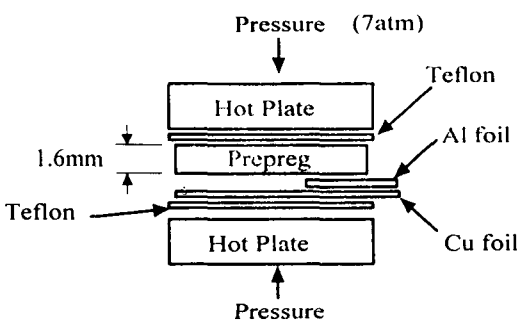


Fig. 1. Lamination of copper and epoxy with hot press.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 구리 박판의 산화특성

구리 박판에 black oxide와 brown oxide를 형성

시킨 후 각 산화물이 가지고 있는 상(phase)을 확인하고자 소각 XRD 분석을 행하였고, 그 결과를 Fig. 2(black oxide)와 Fig. 3(brown oxide)에 나타내었다. Table 2에 구리와 구리 산화물들의 JCPDS Card Pattern을 나타내었다.

먼저 black oxide 처리를 행한 구리 표면을 소각 XRD로 분석한 결과를 살펴보면(Fig. 2), 30초 동안 산화 처리한 시편은 기판인 구리에 관련된 피크를 제외하고, 36.4° 근처에서 가장 큰 피크가 나타났고 42.2° 근처에서 두 번째로 큰 피크가 나타났다. 따라서, 구리 표면에  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 형성되었음을 알 수 있었다. 산화시간이 증가함에 따라  $\text{Cu}_2\text{O}$  피크의 크기는 초기에는 증가하는 경향을 보이나, 산화시간 2분 이후에는  $\text{CuO}$  피크(35.5°, 38.7°)의 출현과 동시에 감소하기 시작하는 것을 알 수 있다. 반면,  $\text{CuO}$  피크의 크기는 일단 출현하기만 하면 산화시간이 증가함에 따라 지속적으로 증가함을 알 수 있다. 산화시간이 20분인 경우,  $\text{Cu}_2\text{O}$  피크는 거의 찾아볼 수 없고,  $\text{CuO}$  피크만 관찰되었다. 이는 구리박판에 black

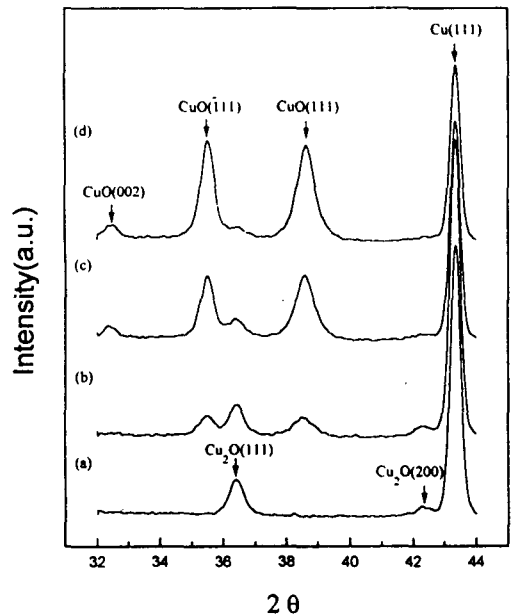


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of copper foils treated in the black oxide forming solution for (a) 1, (b) 3, (c) 5, and (d) 10minutes.

Table 2. JCPDS card Pattern of Copper, Cuprous oxide, and Cupric Oxide.

Cu	2θ	intensity	Cu <sub>2</sub> O	2θ	intensity	CuO	2θ	intensity
		43.298		100			36.420	100
	50.434	46		42.298	37		38.732	96
	74.132	20		61.346	27		48.761	25

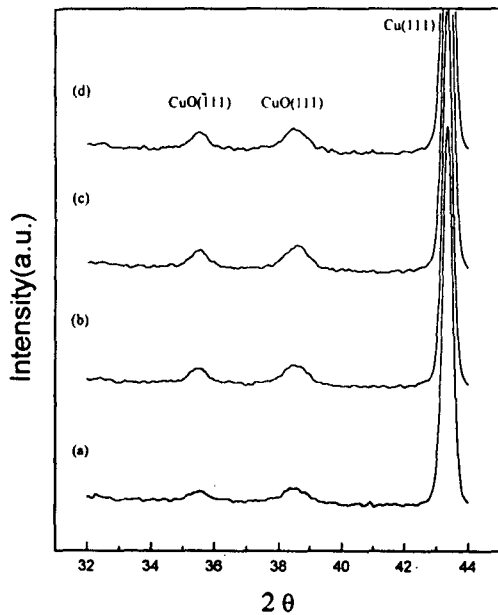


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of copper foils treated in the brown oxide forming solution for (a) 1, (b) 3, (c) 5, and (d) 10 minutes.

oxide 처리를 하면, 초기에는 Cu<sub>2</sub>O가 우세한 상이지만, 일정시간이 지나면 CuO가 생성되어 계속하여 성장함으로써 우세한 상이 되는 것으로 생각된다.

산화시간이 증가함에 따라 Cu<sub>2</sub>O 피크의 크기는 감소하고, CuO 피크의 크기는 증가하였는데, 이러한 X-ray 피크가 관찰될 수 있는 경우는 두 가지 경우가 있을 수 있다. 첫째는, 산화시간이 증가함에 따라 표면 가까이 형성되는 CuO의 두께가 증가하여 Cu<sub>2</sub>O의 강도를 감소시키는 경우이고, 둘째는 Cu<sub>2</sub>O가 CuO로 변태함에 따라 Cu<sub>2</sub>O의 두께가 감소하기 때문에 Cu<sub>2</sub>O의 강도를 감소시키는 경우이다. 본 연구에서의 X-ray 피크 변화는 산화물의

두께 측정 실험을 통하여 첫번째 경우에 해당한다는 것을 밝혀냈다.

Brown oxide 처리를 행한 구리 표면을 소각 XRD로 분석한 결과를 보면(Fig. 3), 35.5°와 38.7°에서 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 구리 표면에 CuO가 형성되었음을 알 수 있다. 산화시간이 경과함에 따라 초기에는 CuO의 강도가 증가하는 경향을 나타내지만 곧 포화되어 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이는 구리 박판에 brown oxide 처리를 하면 CuO가 형성되고, CuO의 두께는 어떤 일정수준에 도달하면 더 이상 두께가 증가하지 않는 것으로 추정되며, 이를 산화물의 두께 측정 실험에서 확인하였다.

Fig. 4의 (a)는 구리 박판을 Sodium Persulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 수용액에서 에칭시킨 것을 SEM으로 관찰한 것이다. 일정한 방향으로 줄무늬(striation)가 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 줄무늬는 구리 박판을 압연하여 제작하였기 때문에 관찰되는 것으로 생각된다. (b)와 (c)는 각각 black oxide 처리용액에서 1분과 3분동안 처리한 시편을 SEM으로 관찰한 것이다. 1분 동안 처리한 시편은 어떤 방향성을 나타내는데 반해서 3분 동안 처리한 시편은 전혀 다른 형태를 보이고 있다. (b)에서 관찰된 형태는 처리시간이 3분 이상된 시편에서 모두 관찰되었다. 이와같은 형태는 black oxide를 형성시킬 경우 일반적으로 관찰되는 것으로 보고되고 있다<sup>12, 17)</sup>. (d)는 brown oxide 처리용액에서 10분 동안 처리한 구리 박판의 표면을 관찰한 것이다. Black oxide를 처리한 시편과는 대조적으로 에칭된 표면 형상을 거의 그대로 간직하고 있는 것을 알 수 있다<sup>4)</sup>. 이는 산화층의 두께가 얇을 뿐만 아니라 산화층이 균일하

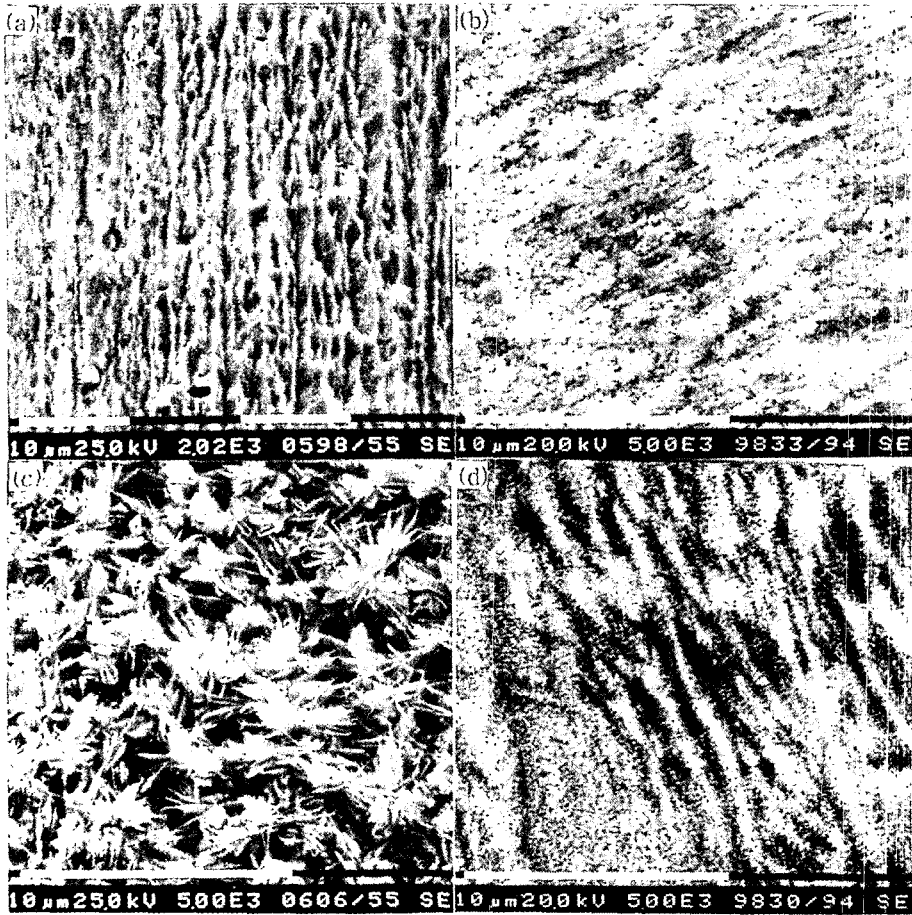


Fig. 4. SEM micrographs of copper foils ; (a) etched state, (b) black oxide treated for 1minute, (c) black oxide treated for 3minutes, and (d) brown oxide treated for 10minutes.

게 성장했기 때문으로 생각된다.

Galvanostatic reduction method를 사용하여 산화처리한 구리시편을 환원시킬 때 전위(potential)와 환원시간(reduction time)과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. Black oxide 생성용액에서 1분간 처리한 시편은 약  $-0.89V$ 에서 환원이 시작되어 약 145초 후 큰 단(step)이 나타났고, 5분간 산화처리한 시편은 약  $-0.82V$ 에서 환원이 시작되어 약 800초 후 작은 단이 나타나고, 이어 약  $-0.89V$ 에서 다시 환원이 시작되나 약 930초에서 큰 단이 나타남을 알 수 있다. 이와는 대조적으로, brown oxide에서 산화처리한 시편들은 1분간 산화한 시편

이나 10분간 산화한 시편이나 큰 차이가 없이 약  $-0.82V$ 에서 환원이 시작되어 약 150~160초에서 큰 단이 나타남을 알 수 있다. 이러한 큰 단들이 의미하는 바를 알아보기 위하여 Fig. 5의 A, B, C, D시점에서 각각 소각 XRD를 분석하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. A점과 B점을 비교하면  $Cu_2O$  피크의 크기는 거의 불변이지만,  $CuO$  피크의 크기는 매우 감소한 것을 알 수 있다.  $CuO$  피크의 크기가 감소했다는 것은  $CuO$ 의 양이 줄어들었다는 것을 의미하며, 이는 약  $-0.82V$ 의 전위에서는  $CuO$ 만이 환원되어 용액속으로 녹아 들어간다는 것을 의미한다. 또한 C시점에서는  $Cu_2O$

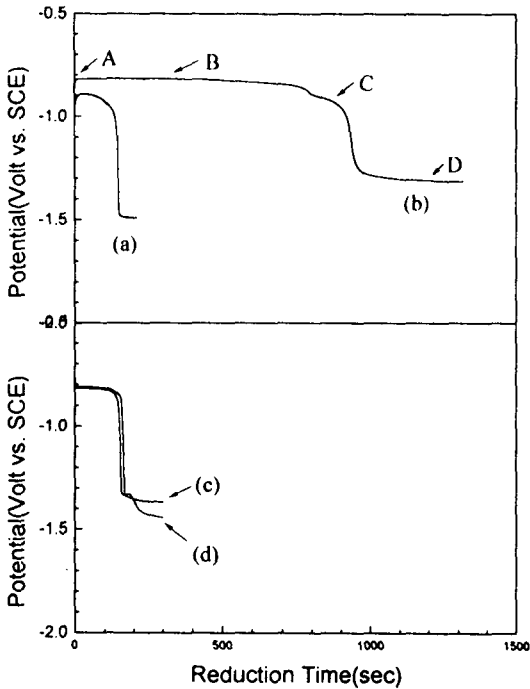


Fig. 5. Galvanostatic reduction traces of copper foils treated in black oxide forming solution for (a) 1 and (b) 5 minutes, and in brown oxide forming solution for (c) 1 and (d) 10 minutes.

피크만이 관찰되고, D시점에서는 Cu 피크만이 관찰되었는데, 이는 약  $-0.89V$ 에서는  $Cu_2O$ 의 환원이 이루어진다는 것을 의미한다. 이상을 종합해보면 black oxide 처리용액에서 1분간 처리한 시편 (Fig. 5의 (a))은  $Cu_2O$ 만으로 구성되어 있고, black oxide 처리용액에서 5분간 처리한 시편 (Fig. 5의 (b))은  $Cu_2O$ 와  $CuO$ 로 구성되어 있음을 알 수 있다. 한편, brown oxide 생성용액에서 처리한 시편은  $CuO$ 만으로 구성되어 있음을 알 수 있는데, 이상의 결과들은 Fig. 2와 3의 소각 XRD결과와 일치하는 것이다.

Black oxide 및 brown oxide 생성용액에서 30초, 1분, 3분, 5분, 10분, 20분 산화시킨 구리시편을 galvanostatic reduction한 후 얻은 전위 (potential) - 환원시간 (reduction time) 곡선에 수식

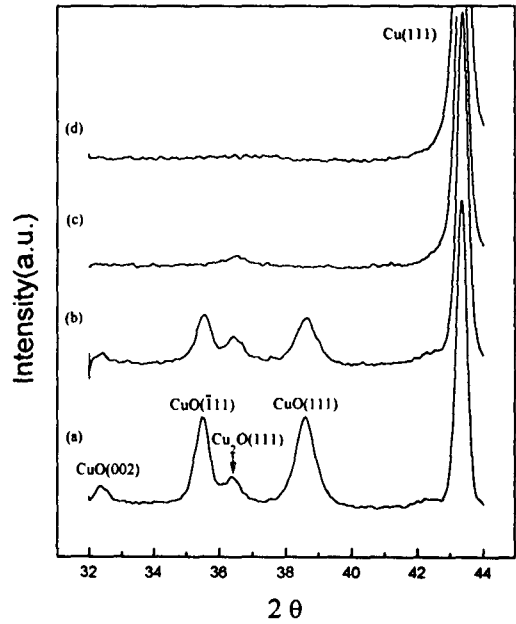


Fig. 6. X-ray diffraction patterns from the specimens shown in Fig. 5 (b) taken at the moment of (a) A, (b) B, (c) C, and (d) D marked in the figure.

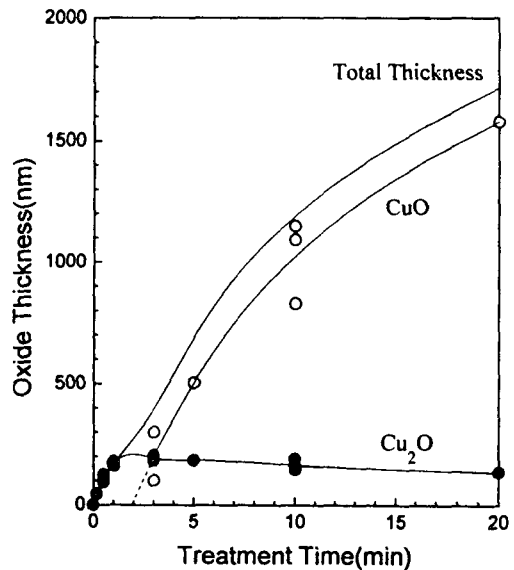


Fig. 7. Variation of oxide thickness as a function of treatment time in the black oxide forming solution.

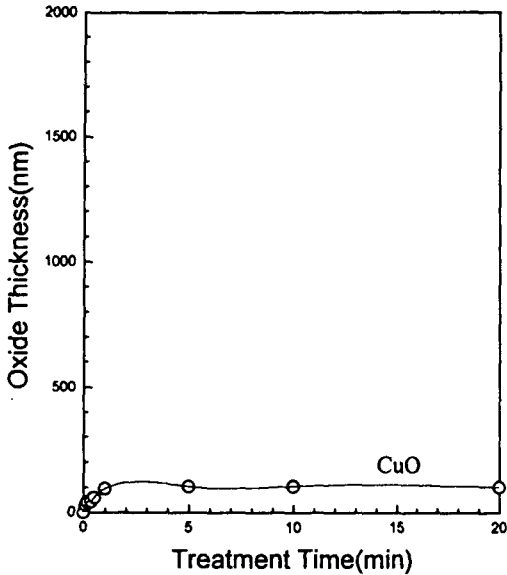


Fig. 8. Variation of oxide thickness as a function of treatment time in the brown oxide forming solution.

(1)을 적용하여 구한 산화물의 두께를 Fig. 7과 8에 나타내었다. Black oxide의 경우, 산화초기에는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 만이 형성되어 약 1분의 처리시간까지 150~200nm의 두께로 성장한 후 더 이상 성장하지 않고,  $\text{CuO}$ 는 처리시간 1~2분에 비로소 나타나며,  $\text{CuO}$ 는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와는 달리 그후에도 계속 성장하여 처리시간 20분에는 1500~1600nm의 두께까지 성장함을 알 수 있다. 따라서, Fig. 2의 소각 XRD 분석 결과가 그와 같이 얻어진 원인이  $\text{CuO}$ 의 출현 및 두께증가에 있다는 것을 확인할 수 있었다. Brown oxide 경우는 처음부터  $\text{CuO}$ 가 형성되고, 처리시간 1분 후까지  $\text{CuO}$ 가 약 100nm의 두께로 성장한 후 더 이상 성장하지 않는 것을 알 수 있다. 따라서, Fig. 3의 소각 XRD 분석결과가 그와같이 얻어진 원인이  $\text{CuO}$ 의 두께가 약 100nm 이상은 성장하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다,

### 3. 2. 구리 표면의 산화물 형성과 필 접착력과의 관계

알칼리 수용액에서 산화처리한 구리 시편을 에폭시 프리프레그와 접착한 후에 측정된 필 접착력 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 단순히 구리를 에칭만 하면 필 접착력은 48.9g/mm이지만, 구리에 blackoxide 처리를 하면 필 접착력은 처리시간 1분까지 16g/mm 정도로 감소한다. 반면에 brown oxide 처리를 하면 필 접착력은 처리시간 1분까지 137g/mm 정도로 증가한다. Black oxide와 brown oxide의 필 접착력이 산화시간에 따라 서로 상반된 결과를 나타냈지만, 처리시간 1분까지만 급격한 변화를 보이고 그 이후에는 변화가 없었던 것을 볼 때 필 접착력이 산화물의 성장과 어떤 관계가 있을 것이라 생각되어 각 산화물의 두께와 필 접착력과의 관계를 Fig. 10(black oxide)와 Fig. 11(brown oxide)에 나타내었다. 예상한 대로 산화물의 두께는 필 접착력과 밀접한 관계가 있었

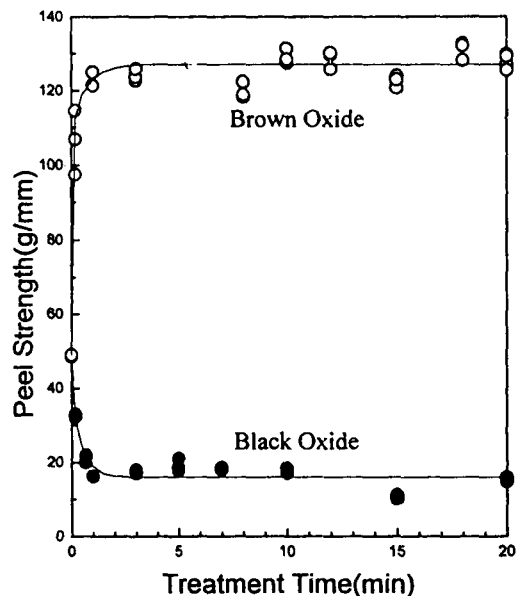


Fig. 9. Variation of peel strength as a function of treatment time.

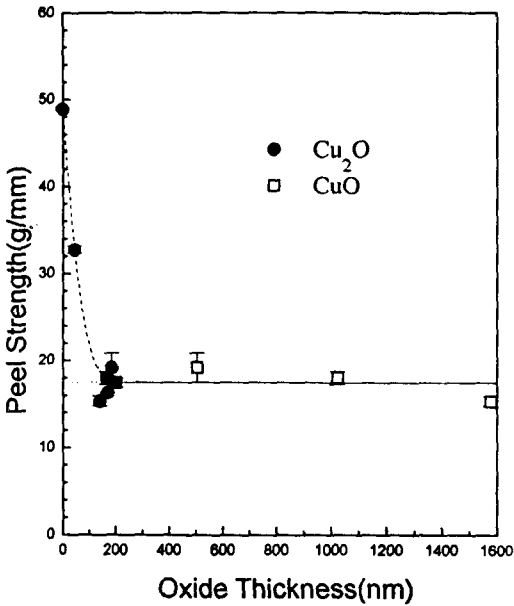


Fig. 10. Correlation between peel strength and the oxide thickness in the black oxide.

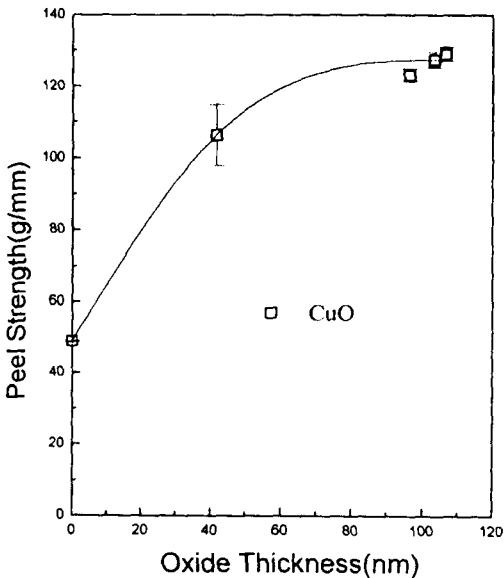


Fig. 11. Correlation between peel strength and the oxide thickness in the brown oxide.

다. Black oxide의 필 접착력은  $Cu_2O$ 의 두께가 증가하면서 감소하였을 뿐,  $CuO$ 의 두께와는 아무런 상관성이 없었으며, brown oxide의 필 접착력은

$CuO$ 의 두께가 증가하면서 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과가 얻어진 이유를 알기 위하여 각각의 경우에 대하여 파괴궤적(failure locus)을 알아보았다.

Fig. 12의 (a)와 (b)는 구리 박판에 black oxide를 1분 동안 형성시킨 시편을 필 접착력 분석을 한 후 구리쪽 파면과 에폭시쪽 파면에 대하여 각각 소각 XRD 분석을 행한 결과이다. 구리박판에 1분 동안 black oxide 처리를 하면  $Cu_2O$ 만이 형성되는데, 에폭시쪽 파면에서  $Cu_2O$  피크가 관찰되고 또한 구리쪽 파면에서  $Cu_2O$  피크가 관찰되는 것으로 보아 파괴궤적이  $Cu_2O$ 의 내부임을 알 수 있다.

Fig. 12의 (c)와 (d)는 구리 박판에 black oxide를 10분 동안 형성시킨 시편을 필 접착력 분석을 한 후 구리쪽 파면과 에폭시쪽 파면에 대하여 각각 소각 XRD 분석을 행한 결과이다. 구리박판을 10분동안 black oxide 처리를 하면  $Cu_2O$ 와  $CuO$ 가 모두 형성되는데, 에폭시쪽 파면에서는  $Cu_2O$  피크만이 관찰되고, 구리쪽 파면에서는  $Cu_2O$ 와  $CuO$  피크가 모두 관찰되는 것으로 보아 파괴궤적이

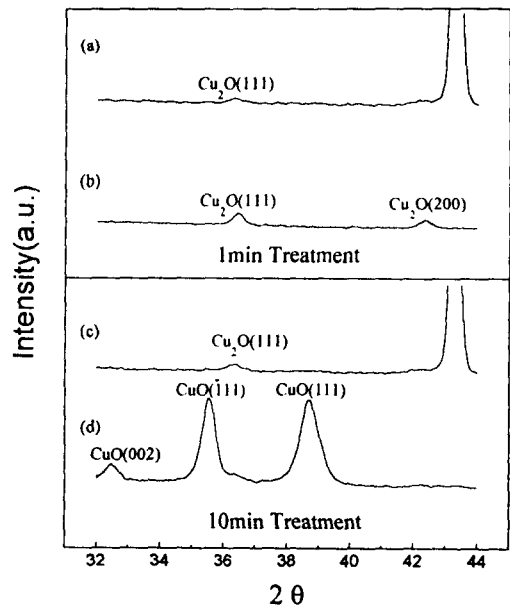


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of peeled metal and epoxy side of black oxide.



Cu<sub>2</sub>O의 내부임을 알 수 있다. 이러한 경향은 black oxide를 10초동안 처리한 시편을 제외하고는 모든 처리시간에서 나타났다. Black oxide를 10초동안 처리한 시편에서는 에폭시쪽의 Cu<sub>2</sub>O 피크가 매우 작았는데, 이는 원래 Cu<sub>2</sub>O의 두께가 작아서 소량의 Cu<sub>2</sub>O가 에폭시쪽으로 떨어져 나아간 것으로 생각된다.

Fig. 13은 brown oxide 처리를 행한 시편을 필접착력 분석을 행한 후에 각각의 표면을 소각 XRD로 관찰한 결과이다. (a)와 (b)는 각각 1분 동안 처리한 시편의 구리쪽 표면과 에폭시쪽 표면을 관찰한 것이다. 구리쪽 표면에는 CuO 피크가 발견된 반면 에폭시쪽 표면에는 아무런 피크도 관찰되지 않았다. 이러한 경향은 10분동안 처리한 시편의 경우인 (c)와 (d)에서도 동일하게 관찰되었다. 이는 파괴가 에폭시 계면 가까이에서 일어났기 때문으로 생각된다.

좀더 정확한 파괴계적을 알기 위해 구리쪽 표면을 SEM과 AES로 관찰하였다. Fig. 14의 (a)는 brown oxide 처리를 1분 동안 행한 시편의 구리

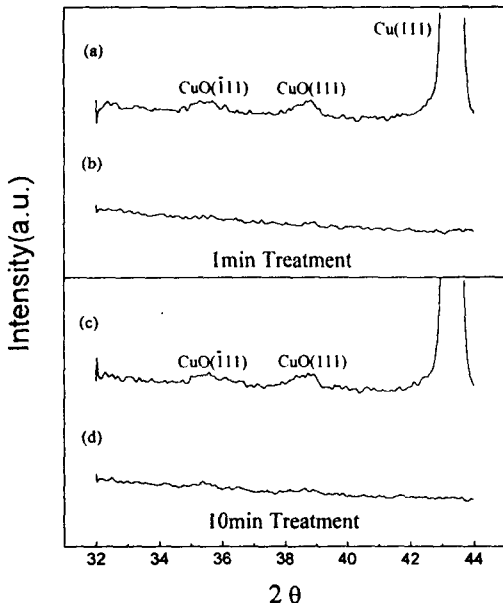


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of peeled metal and epoxy side of brown oxide.

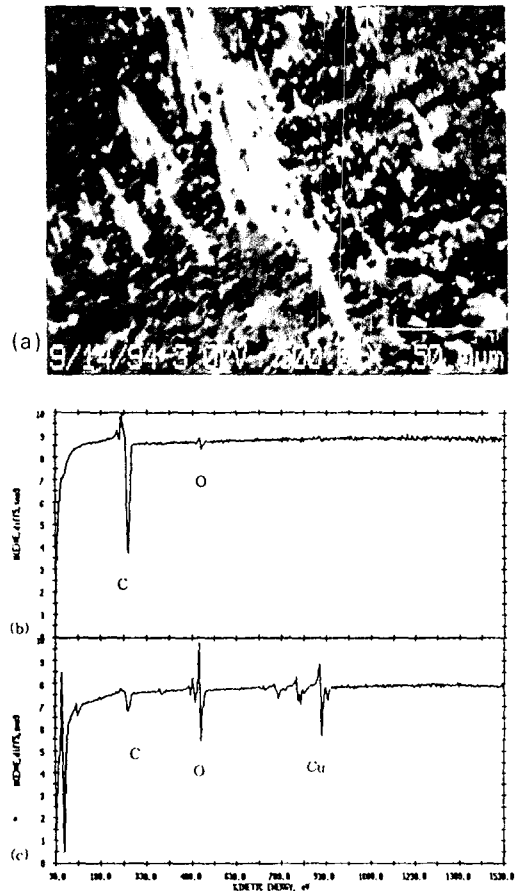


Fig. 14. (a) SEM micrographs of peeled metal side of brown oxide forming solution for 1min, (b) AES survey of dark region, and (c) bright region in (a).

쪽 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. (b)와 (c)는 각각 (a)의 검은 부분과 밝은 부분을 AES로 분석한 결과이다. (b)에서 상당히 큰 탄소 피크만 관찰되었는데, (c)에서는 크기가 줄어든 탄소 피크와 함께 구리 피크와 산소 피크도 관찰되었다. 에폭시에는 다량의 탄소가 존재하므로 탄소피크의 크기가 매우 크게 관찰된 검은 부분에는 대부분 에폭시가 존재하는 것으로 생각된다. 밝은 부분에서는 산소 피크가 상당히 크게 관찰되는데, 이는 구리산화물을 구성하는 산소로부터 나온 것으로 생각된다. 따라서, 밝은 부분에는 구리산화물이 존재하는 것으로

생각된다. 앞의 결과로부터, brown oxide 처리를 행한 시편의 파괴계적은 구리산화물과 에폭시에 걸쳐 있는 것으로 결론을 지을 수 있다.

Fig. 15의 (a)는 에칭만 한 구리를 에폭시와 접착한 후 필 접착력을 측정한 시편의 에폭시면을 SEM으로 관찰한 것이다. 표면에 잔존하는 구리가 거의 없을 뿐만 아니라 에칭된 구리면에 존재하는 줄무늬(striation)가 에폭시 파면에 나타나는 것으로 보아, 파괴계적은 구리와 에폭시의 계면인 듯하다. (b), (c), (d)는 각각 10초, 1분, 10분 동안 brown oxide 처리를 행한 구리 박판을 에폭시와

접착한 후 필 접착력을 측정한 시편의 에폭시면을 SEM으로 관찰한 것이다. 0분에서 1분까지의 산화처리시간에서는 필 접착력이 증가하는 구간인데, 이 구간에서는 에폭시면에 남아있는 구리산화물의 면적(밝은 부분)이 증가하는 것을 알 수 있다. 1분에서 10분까지의 산화처리시간에서는 필 접착력이 일정한 값을 나타내는데, 여기서는 에폭시면에 남아있는 구리산화물의 면적(밝은 부분)도 더 이상 증가하지 않고 일정한 것을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합해 볼 때, 구리 박판에 black oxide 처리를 하면  $Cu_2O$ 의 내부에서 파괴가 일어나

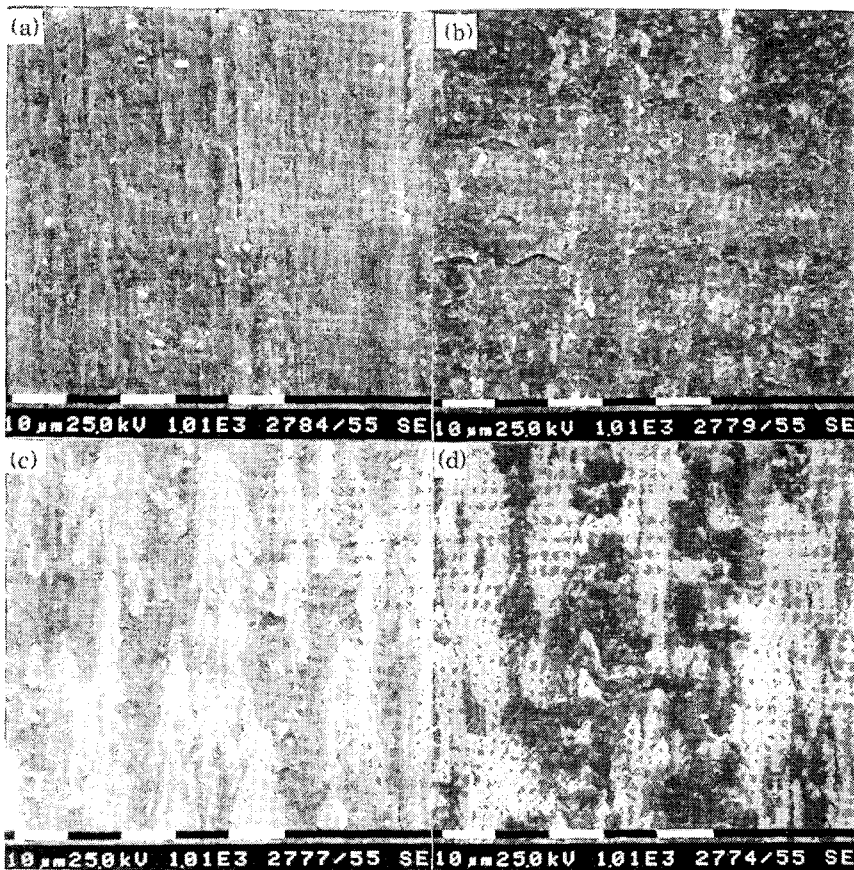


Fig. 15. SEM micrographs of peeled epoxy side of (a) etched copper, (b) treated for 10sec, (c) 1min, and (d) 10min in brown oxide forming solution.

고, brown oxide 처리를 하면 구리산화물(CuO)과 에폭시에 걸쳐서 파괴가 일어남을 알 수 있다. Fig. 16의 (a)와 (b)에 각각 black oxide와 brown oxide를 처리한 시편의 파괴궤적을 Fig. 12에서 Fig. 15까지의 결과를 종합하여 개략적으로 나타내었다.

구리 박판에 brown oxide 처리를 하면, black oxide와는 달리 산화물의 두께가 증가하면서 에폭시와의 필 접착력이 증가하는 것을 앞에서 보인 바 있다. 이와 같은 결과가 얻어진 원인을 알기위하여 측면(side view) TEM으로 brown oxide를 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 17에 나타내었다.

Fig. 17의 측면 TEM 사진을 살펴보면 brown oxide 결정들이 미세한 수염(whisker) 모양을 하고 구리면에 수직으로 성장해 있는 것을 알 수 있다. Brown oxide의 두께가 증가하면서 필 접착력

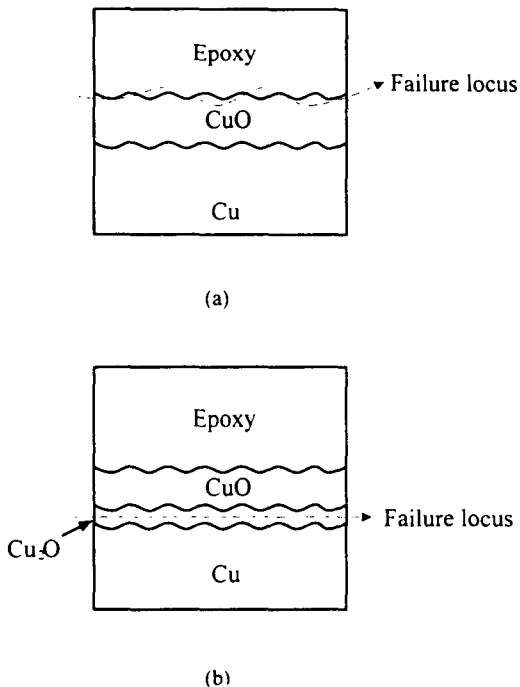


Fig. 16. Schematic diagram of failure locus of (a) black oxide treated copper/epoxy system, (b) brown oxide treated copper/epoxy system.

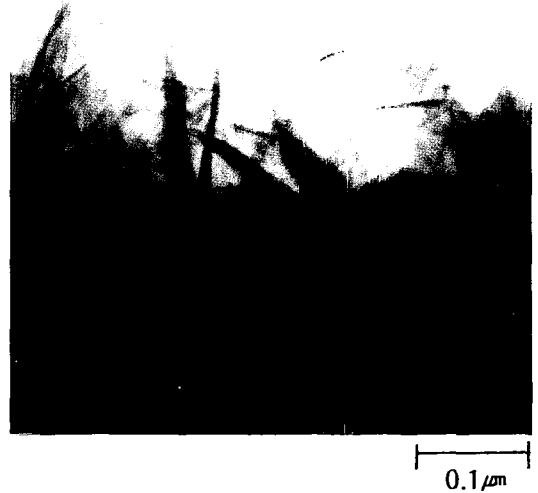


Fig. 17. Side view TEM micrograph of brown oxide.

이 증가하는 것과 brown oxide 처리를 하면 파괴궤적이 구리산화물과 에폭시에 걸쳐 존재한다는 것으로부터, 미세한 수염 모양의 brown oxide 결정들이 에폭시와 접촉할 때 에폭시에 효과적으로 침투하여 기계적 고착을 유발하는 것으로 생각된다. 즉, 산화물의 두께가 증가하면서 에폭시와의 필 접착력이 증가하는 이유는, 산화물의 두께가 증가하면서 기계적 고착을 할 수 있는 미세한 수염과 같은 산화물 결정들의 크기가 증가하기 때문으로 생각되며, 구리에 brown oxide 처리를 하면 파괴궤적이 구리산화물과 에폭시에 걸쳐 존재하는 이유는, 구리산화물 결정들이 에폭시에 침투해서 기계적 고착을 하기 때문에, 구리와 에폭시를 분리시키면 부분적인 cohesive failure가 일어나, 구리 산화물에 에폭시가 묻어나고, 또한 에폭시에 구리 산화물이 묻어나는 것으로 생각된다.

### 3. 3. 신뢰도 실험

Black oxide 형성용액에서 5분간 처리한 구리 박판과 brown oxide 형성용액에서 3분간 처리한 구리 박판을 각각 에폭시와 접착한 후 120°C 공기분위기

에서 최대 100시간까지 유지시킨 후 필 접착력을 측정한 결과를 Fig. 18에 나타내었다. 필 접착력은 black oxide 처리를 한 시편의 경우, 유지시간에 관계없이 일정하였지만, brown oxide 처리를 한 시편의 경우에는 유지시간이 증가함에 따라 감소하였다.

Black oxide 처리한 시편이 120°C 공기 중에서 100시간까지의 장시간 노출에도 필 접착력에 변화가 없는 이유는 구리와 에폭시 사이에 존재하는 Cu<sub>2</sub>O층의 두께가 변하지 않았기 때문으로 생각되며, 이와 같은 결과가 얻어진 원인을 알기 위하여 필 접착력을 측정 한 시편의 파면을 소각 XRD로 분석하여 파괴궤적을 살펴보았다. Black oxide 처리한 시편의 필 접착력은 구리와 에폭시 사이에 존재하는 Cu<sub>2</sub>O층의 두께와 밀접한 관계가 있음을 앞에서 보인 바 있다. Fig. 19에 보이는 바와 같이 black oxide 처리한 시편의 구리쪽 파면과 에폭시쪽 파면 모두에서 Cu<sub>2</sub>O 피크가 관찰되는 것으로 보아, 파괴궤적은 Cu<sub>2</sub>O 내부에 있는 것으로 추정

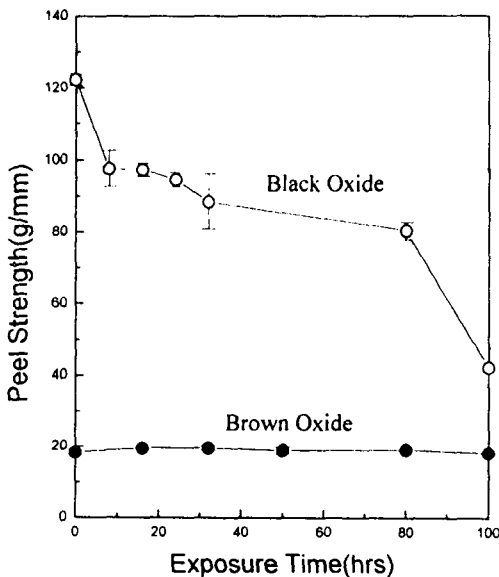


Fig. 18. Variation of peel strength as a function of the exposure time at 120°C. The treatment times of copper foils before the lamination with epoxy in the black and brown oxide forming solutions were 5 and 3 minutes, respectively.

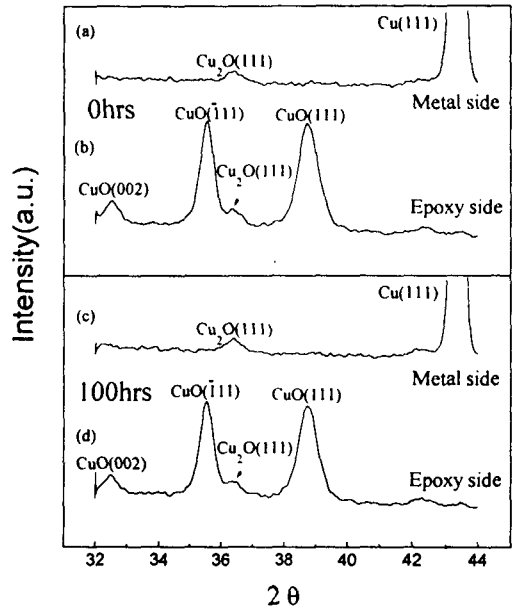


Fig. 19. Diffraction patterns of peeled metal and epoxy side, which were treated for 5 minutes in the black oxide forming solution before the lamination, but heat treated at 120°C after the lamination; (a), (b) as laminated and (c), (d) 100 hours at 120°C.

되며, 120°C에서의 유지시간에 따라 변화하지 않는 것으로 생각된다.

Brown oxide 처리한 시편이 120°C 공기 중에서의 노출시간이 증가하면서 필 접착력이 감소한 이유를 알기 위하여 필 접착력을 측정 한 시편의 파면을 소각 XRD로 분석하여 파괴궤적을 살펴보았다. Fig. 20에 보이는 바와 같이 brown oxide 처리한 시편의 경우, 120°C에 노출하기전에는 구리쪽 파면에 CuO 피크가 관찰되고, 에폭시쪽 파면에는 아무런 산화물 피크도 관찰되지 않았지만, 100시간 노출 후에는 에폭시쪽 파면에 CuO 피크가 관찰되고, 구리쪽 파면의 CuO 피크는 거의 사라졌다. 이로 미루어, brown oxide 처리한 시편을 열처리 하면, 구리산화물과 에폭시에 걸쳐 있던 파괴궤적이 구리와 구리산화물의 계면근처로 이동하는 것으로 생각되며, 좀더 정확한 파괴궤적을 알기 위하여 각

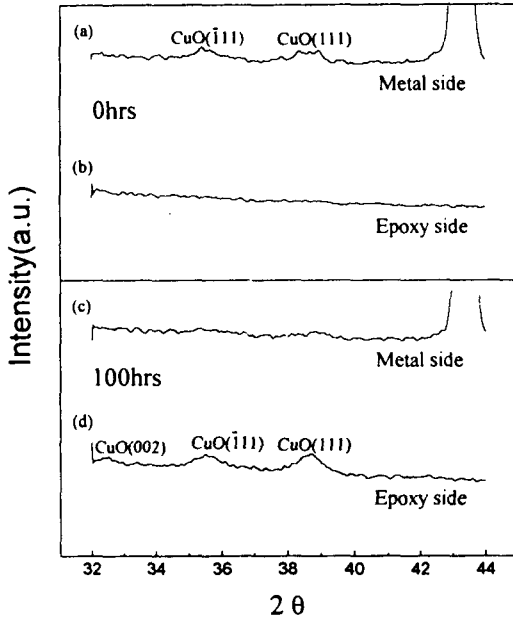


Fig. 20. Diffraction patterns of peeled metal and epoxy side, which were treated for 3 minutes in the brown oxide forming solution before the lamination, but heat treated at 120°C after the lamination; (a), (b) as laminated and (c), (d) 100 hours at 120°C.

각의 표면을 XPS로 분석하였다.

각각의 표면을 XPS로 분석한 결과를 Fig. 21에 나타내었다. 구리산화물들을 XPS로 분석하면 Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuO의 2p 피크는 각각 932.6 eV, 932.5 eV, 933.7 eV이다<sup>18)</sup>. 열처리 시간이 증가함에 따라 Cu 2p 피크 대비 satellite 피크의 면적비가 감소하여 100시간에서는 satellite 피크가 거의 사라지고, Cu 2p 피크도 932eV에서 새로운 피크가 나타난다. 이러한 현상은 구리/에폭시 계면에 생성된 CuO가 120°C에 노출됨에 따라 Cu 혹은, Cu<sub>2</sub>O로 변함에 기인한다고 생각된다.

Fig. 22의 (a), (b), (c)는 각각 Fig. 20에서 관찰한 시편의 O 1s 피크를 관찰한 것이다. 산소 피크는 구리산화물을 구성하는 산소에서 나오는 530eV 피크와 hydroxide나 오염에 의한 산소에서 나오는 531eV의 피크로 이루어져 있는데<sup>19)</sup>, 120

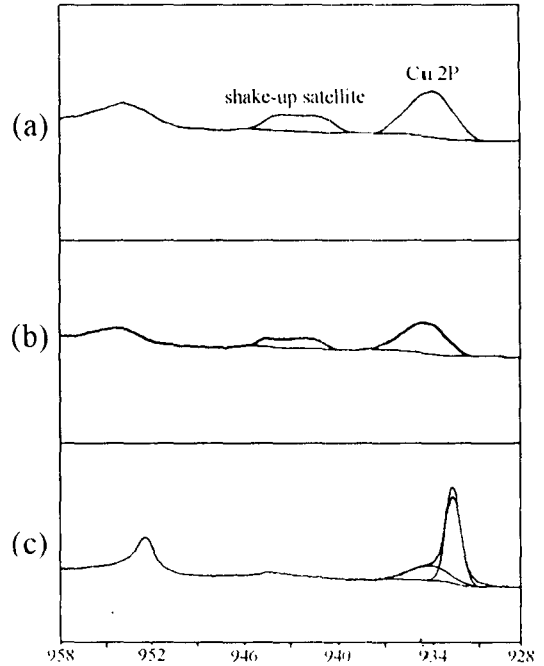


Fig. 21. The Cu 2p peak of the XPS spectra of the peeled metal surfaces of the copper/epoxy specimens heat treated for (a) 0, (b) 32, and (c) 100 hours at 120°C before peel test. Before the lamination, the copper foil was treated in the brown oxide forming solution for 3minutes.

°C에서의 유지시간에 따라 530eV의 O 1s 피크의 면적이 감소하는 것을 알 수 있다. 감소한 추세로 보아 구리/에폭시 계면의 CuO가 120°C에서의 열처리로 일부 Cu<sub>2</sub>O로 바뀌지 않나 추정되며, 계면에서 Cu<sub>2</sub>O의 형성으로 필 접착력이 감소한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

구리 박판을 뜨거운 알칼리 수용액에 담궈 표면에 산화층을 형성시킨 후, 에폭시 프리프레그와 접착한 후 산화시간에 따른 필 접착력의 변화를 측정하여 산화물의 형성이 구리/에폭시 계의 필 접착

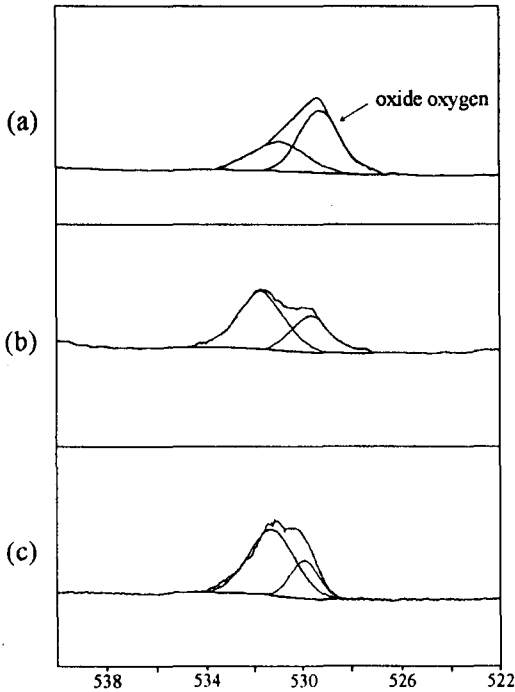


Fig. 22. The O 1s peak of the XPS spectra of the peeled metal side of the same specimens listed in Fig. 21.

력에 미치는 영향과 신뢰성에 관하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 구리 박판을 black oxide 형성용액에서 1분 정도 처리하면  $\text{Cu}_2\text{O}$ 만이 150~200nm까지 성장하며, 이로 인하여 구리/에폭시 계의 필 접착력이 감소한다. 그 이상의 산화시간에서는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 더 이상 성장하지 않고,  $\text{CuO}$ 만 두껍게 성장하는데 이는 필 접착력에 아무런 영향을 미치지 않는다.

2) 구리 박판을 brown oxide 형성용액에서 1분 정도 처리하면  $\text{CuO}$ 만이 약 100nm 두께로 성장하며, 이로 인하여 구리/에폭시 계의 필 접착력은 급격히 증가한다. 그 이상의 산화시간에서는  $\text{CuO}$ 가 더 이상 성장하지 않으며 필 접착력도 일정하게 유지된다.

3) 구리 박판에 black oxide 처리를 하면 파괴

취적(failure locus)은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 내부에 존재하며,  $\text{Cu}_2\text{O}$ 의 형성이 black oxide의 필 접착력을 저하시키는 직접적인 원인이라고 생각된다. 1분 이상의 산화처리에도 필 접착력이 더 이상 감소하지 않는 이유는  $\text{Cu}_2\text{O}$ 가 더 이상 성장하지 않기 때문으로 생각된다.

4) 구리 박판에 brown oxide 처리를 하면 파괴 취적은  $\text{CuO}$ 와 에폭시에 걸쳐 존재하며, 미세한 바늘모양의  $\text{CuO}$ 와 에폭시간의 기계적 고착(mechanical interlocking)이 산화초기의 필 접착력을 증가시키는 것으로 생각된다. 1분 이상의 산화처리에도 필 접착력이 더 이상 증가하지 않는 이유는  $\text{CuO}$ 가 더 이상 성장하지 않기 때문으로 생각된다.

5) 구리/에폭시 시편을 120°C에서 장시간 유지하면 black oxide 처리한 시편의 필 접착력은 유지시간에 관계없이 일정하며 파괴취적도 변화가 없다. 반면, brown oxide 처리한 시편의 필 접착력은 유지시간이 증가함에 따라 감소하였고, 파괴취적도 구리에 인접한 산화층으로 변화하였다.

6) 120°C에서 장시간 유지한 brown oxide 처리한 시편이 이와 같은 변화를 보이는 이유는  $\text{CuO}$ 의 일부가  $\text{Cu}_2\text{O}$ 로 바뀌었기 때문임을 XPS 분석으로 알 수 있었다.

## 후 기

본 연구의 수행에 도움을 주신 두산전자주식회사 특수영업팀에 감사드립니다.

## 5. 참고 문헌

1. V. Ashworth and D. Fairhurst : J. Electrochem. Soc., 124(4) (1977) 506
2. J. R. G. Evans and D. E. Packham : J. of Adhesion, 9 (1978) 267
3. K. Bright, B. W. Malpass, and D. E. Packham : British Polymer Journal, 3 (1971)

- 205
4. A. J. Kinloch : Adhesion and Adhesives—science and technology, Chapman and Hall (1990)
  5. W. G. Nigh : Oxidation in Organic Chemistry, Academic Press, (1973) 1
  6. M. C. Burrell, J. Fontana, and J. J. Chera : J. Vac. Sci. Tech., A6(5) (1988) 2893
  7. H. H. G. Jellinek and H. Kachi : J. Polymer Sci., 17 (1979) 1493
  8. J. M. Park and J. P. Bell : Epoxy Adhesion to Copper, Plenum Press, (1985) 205
  9. S. Kim : IEEE Trans. on Components, Hybrids, Manufacturing Tech., 14(4) (1991) 809
  10. B. J. Love and P. F. Packaman : J. Adhesion, 40 (1993) 139
  11. T. M. Tam and R. D. Robinson : Plating and Surface Finishing, 73 (1986) 74
  12. J. R. G. Evans and D. E. Packham : J. Adhesion, 9 (1978) 267
  13. I. Dugdale and J. B. Cotton : Corrosion Science, 3 (1963) 69
  14. G. W. Poling : Corrosion Science, 10 (1970) 359
  15. H.—H. Strehblow and B. Titze : Electrochemica Acta, 55 (1980) 839
  16. ASTM Designation : D903—49
  17. W. W. Harris, F. L. Ball, and A. T. Gwathmey : Acta Metallurgica, 5 (1957) 574
  18. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben : Handbook of X—ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin—Elmer, (1992)
  19. F. Parmigiani, G. Pacchioni, F. Illas, and P. S. Bagus : J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 59 (1992) 255