Journal of the Microelectronics & Packaging Society
Vol. 12, No. 3, p. 207-212. 2005

Adhesion Enhancement of Thin Film Metals on Polyimide Substrates by Bias Sputtering

김선영 · 조성수 · 강정수 · 김영호*
한양대학교 신소재공학부

Adhesion Enhancement of Thin Film Metals on Polyimide Substrates by Bias Sputtering

S. Y. Kim, S. S. Jo, J. S. Kang, and Y. -H. Kim*
Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-179, Korea

초 록: Al, Ti, Ta 및 Cr 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링방법으로 0 - 800 W의 RF 바이어스로 폴리이미드 기판에 가하면서 증착한 후 금속박막의 접착성을 연구하였다. 접착력은 90° 필 테스트로 평가하였다. 필 테스트 결과 모든 시편에서 기판에 RF 바이어스를 가하면 접착력이 향상되었다. RF 바이어스를 가한 시편은 필링 도중 계면근처의 폴리이미드 내에서 파괴가 일어나면서 소성변형이 심하게 발생하였다. 단면 투과전자현미경 관찰에 의하면 금속/폴리이미드 계면은 분명하지 않고 복잡한 형상을 띄고 있었다. 이런 복잡한 계면은 RF 바이어스의 영향으로 생겼으며 접착력 향상의 주요 요인이었다.

Abstract: Al, Ti, Ta, and Cr thin films were deposited on a polyimide substrate using DC magnetron sputter to study the adhesion characteristics of metal films on polyimide substrates, while RF bias of 0 - 400 W was applied to the substrate during DC sputtering. The adhesion strength was evaluated using a 90-degree peel test. The peel tests showed that the adhesion strength was enhanced by applying the RF bias to the substrate in all specimens. Scanning electron microscopy and Auger depth profile of the fractured surfaces indicate that the polyimide underwent cohesive failure during peeling and heavy deformation was also observed in the metal films peeled from the polyimide substrate when the RF bias applied during the deposition. Cross-sectional transmission electron microscopy revealed that the metal/polyimide interface was not clear and complicated. This complicated interface, likely formed due to the RF bias applied to the substrate, was attributed to the adhesion enhancement obseved during the bias sputtering.

Keywords: Adhesion, Polyimide Substrates, Bias sputtering, Peel test

1. 서 론

폴리이미드는 유전상수가 낮고, 열적, 화학적 안정성이 우수하며 전자패키징 분야에서 전도선 사이의 유전체 절연층으로 널리 사용되고 있다. 절연물질로 널리 사용되고 있는 폴리이미드와 Cu 전도층사이의 접착력을 향상시키기 위해 많은 연구가 수행되고 있다[1-3]. 폴리이미드 기판에 대한 Cu 박막의 접착력을 증가시키기 위해 Cu보다 더 반응성이 좋은 Al, Cr, Ti, Ta 등을 접착층으로 사용하며, 더 큰 접착력을 얻기위해 금속박막 증착 직전에 폴리이미드 기판을 RF 플라즈마를 이용하여

*Corresponding author
E-mail: kimyh@hanyang.ac.kr

표면처리하는 방법이 흔히 사용되고 있다[2-9]. 이런 방법은 플라즈마 처리 도중 제거된 오염물이나 진공조 벽에서 스퍼터링된 물질이 기판 표면에 재증착되어 문제점이 발생하기도 한다[8,10]. 이런 문제점을 해결하기 위해 여러가지 방법이 시도되었는데 그 중 Ag박막을 폴리에스터 기판에 DC 바이어스 스퍼터링 방법으로 증착하여 절연체 기판에 대한 Ag 박막의 접착력을 향상시키는 방법이 보고되었다[11]. 절연체 기판에는 RF 바이어스가 더 효과적이므로 본 실험에서는 증착 도중 RF 바이어스를 기판에 가해 접착력을 향상시키는 방법을 연구하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 Toray사의 감광성 폴리이미드(BG2048)를 사용하였다. Si 기판위에 폴리이미드 전구체인 폴리아믹산을 스핀코팅 방법으로 피복한 후 질소 분위기에서 최고 온도가 350°C가 되도록 단계별로 온도를 올려 큐어링하였다. 큐어링 후 폴리이미드의 두께는 약 6 μm이었다. 금속 증착 전 폴리이미드 표면을 화학적으로 세척하지도, 진공조 내에서 RF 플라즈마 처리방법으로 표면 개질도 하지 않았다. 접착층으로 50 nm 두께의 Al, Ti, Ta, Cr 박막을 DC 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 증착 도중 0 - 800 W의 RF 바이어스를 기판에 걸어주었다. 그 후 진공을 깨지 않고 연속하여 Cu 금속을 DC 스퍼터링 방법으로 500 nm증착하였다. 접착력은 90° 필 테스트로 평가하였다[4,7]. 2 mm 폭을 가지는 접착력 측정을 위한 패턴을 형성하기 위해 금속마스크를 폴리이미드 기판 위에 고정시킨 후 RF 바이어스 스퍼터링 방법 및 DC 스퍼터링 방법을 이용하여 금속띠를 제조하였으며 그 위에 20 μm 두께의 Cu를 전기도금 하였다. 필 테스트는, 인장시험장비를 이용하여 테스트 도중 벗겨지는 금속띠와 기판사이의 각도가 90를 항상 유지할 수 있도록 시편을 특별한 지지대에 고정하여 수행하였다. 필테스트 후 주사전자현미경(SEM)과 AES (Auger Electron Spectroscopy)를 이용하여 파괴면을 관찰하고 파괴 모드를 분석하였다. 금속/폴리이미드 계면을 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 금속 박막의 접착력

RF 바이어스를 0 -400 2W 가하면서 증착한 Cu/Ta, Cu/Al 및 Cu/Ti 박막의 필 접착력 측정 결과를 그림1에 나타내었다. 그림 1에서 보듯이 RF 바이어스를 가하지 않은 상태에서는 모든 금속 박막의 접착력은 거의 0에 가까웠으나 RF 바이어스 전력을 증가시킴에 따라 증가하였다. 그림 2는 Cu/Cr의 접착력을 RF 바이어스를 800 W까지 가하면서 측정한 결과이다. 접착력은 급속히 증가하다가 200 W가 지나면서 거의 같은 값을 가지면서 포화되었다. 위 두 결과를 볼 때 RF 바이어스 스퍼터링은 접착력 증가에 큰 효과가 있음을 알 수 있다. 접착층의 종류에 따른 접착력 증가 경향을 보면 Al, Ti, Cr 처럼 비교적 가벼운 금속은 RF 바이어스 전력에 따라 가파르게 증가하여 빨리 포화되지만 Ta은 비교적 천천히 접착력이 증가하였다.

3.2 파괴면 관찰

접착력 측정 후 파괴 표면을 SEM으로 관찰하여 그 결과를 그림 3-5에 나타내었다. 그림3은 RF 바이어스 없이 증착된 Cr/폴리이미드의 파괴면 SEM 사진인데 그림 3(a)는 Cr 쪽 파괴면, 그림 3(b)는 폴리이미드 쪽 파괴면을 보여준다. SEM 사진에서 보듯이 양쪽 표면 모두 비교적 매끈했으며 소성변

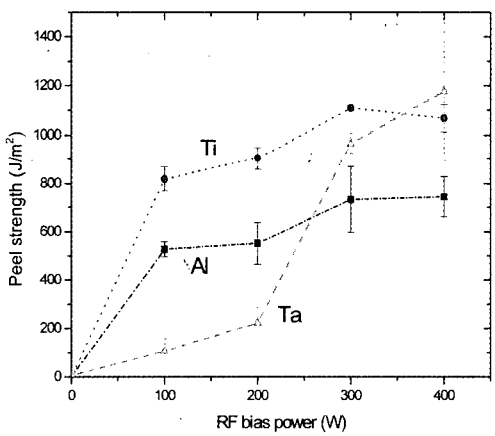

Fig. 1. Plot of the peel strength of the Cu/adhesion layer strips on the polyimide substrate versus RF bias power applied during the adhesion layer deposition.

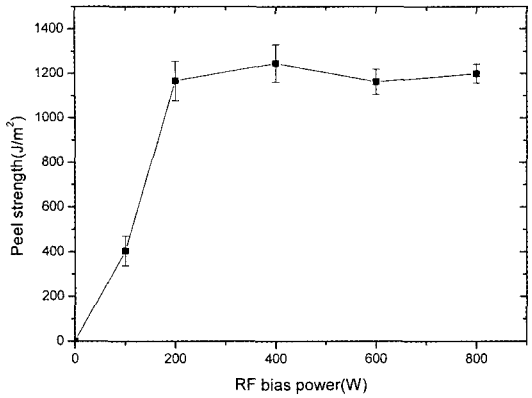

Fig. 2. The peel strength of Cu/Cr strips on polyimide coated Si substrate when biasing RF power on substrate during Cr depostion.

형의 흔적이 보이지 않았다. RF 바이어스 없이 증착한 딴 종류의 시편에서도 위와 같은 경향을 보였다. RF 바이어스를 100 W가한 Cr/폴리이미드 시편에서 필테스트 후 파괴된 면의 관찰 결과를 그림 4에 나타내었다. RF 바이어스를 가하지 않은 시편과 달리 파괴면은 비교적 거친 면과 매끈한 면의 두 종류로 구성되어 있었다. 그림 5는 RF 바이어스를 400W로 하여 증착한 Cr/PI 시편의 파괴면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 5(a), (b)는 금속쪽 파괴면이며 그림 5(c), (d)는 폴리이미드쪽 파괴면이다. (b)와 (d)는 (a)와 (c)를 고배율에서 관찰한 사진이다. 양쪽 표면 모두 거친 면으로만 이루어져 있었다. 특히 그림 5(d)를 보면 파괴 도중 폴리이미드 표면이 심하게 변형되었음을 알 수 있다.

파괴모드를 좀더 정확하게 분석하기 위해 AES를 이용하였다. 그림 6은 Cr/폴리이미드 시편의 금속쪽 표면 AES분석 결과이다. RF 바이어스를 가하지 않았을 때 Cr쪽 표면에서 Cr이 탐지 되었지만 RF 바이어스를 400 W가했을 때는 C, N, O 등만 보인다. C, N, O는 폴리이미드의 구성성분이므로 금속표면에 폴리이미드가 잔류하고 있음을 알 수 있다[4]. 그림7은 Auger 깊이 분석 (depth profile) 결과인데 RF바이어스를 가하지 않은 시편 (그림7 (a))에서는 폴리이미드 구성 성분인 N이 보이지 않고 Cr이 표면부터 관찰되므로 이 시편은 Cr과 PI 계면에서 파괴가 일어났음을 알 수 있다. C와 O는 시편 준비과정에서 표면에 흡착된 것부터 나왔거나 공기 중에 노출될 때 생긴 자연 산화층에서 탐지된 것으로 보인다[4]. 그림 7(b)에서 보면 폴리이미드에서만 나오는 N이 보이며 Cr은 Auger 분석기 내에서 스퍼터링을 2분 이상 하여야 탐지되므로 이 시편은 계면 근처 폴리이미드 내부에서 파괴가 일어났음을 알 수 있다. 그러므로 그림 5(a), (b)는 금속표면에 얇게 폴리이미드가 덮여져 있는 상태를 관찰한 것이며 파괴가 폴리이미드 내부로 일어났음을 확인시켜 준다. 또한 그림 4(a)의 거친 면은 폴리이미드내의 파괴에 의한 폴리이미드 표면이며 매끈한 면은 계면파괴에서 생긴 Cr표면임을 알 수 있다.

3.3 단면 TEM을 이용한 Cr/폴리이미드 계면관찰

Cr과 폴리이미드 계면을 단면 TEM으로 관찰하

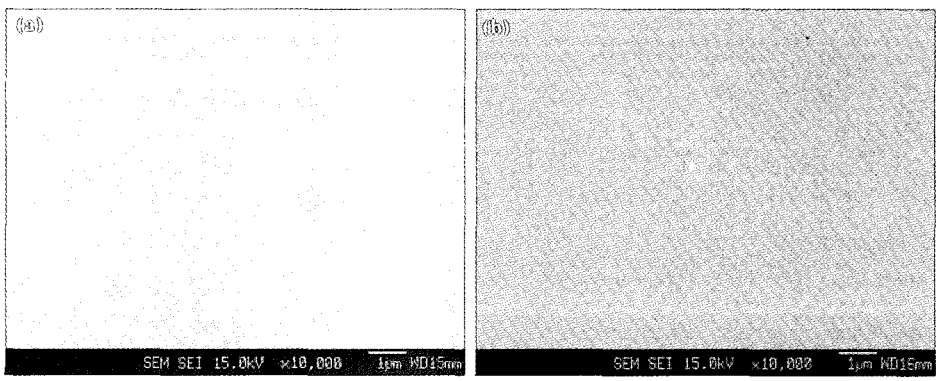

Fig. 3. SEM images of peeled surfaces from Cu/Cr strip on polyimide substrate. Cr layer was deposited without applying RF bias to the polyimide substrate; peeled metal (a) peeled metal surface (b) polyimide substrate surface.

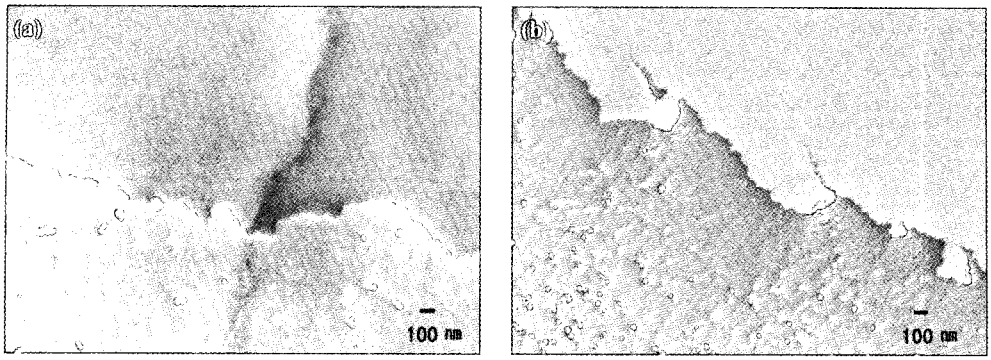

Fig. 4. SEM images of peeled surfaces in Cu/ Cr/ polyimide. RF bias of 100 W was applied to the polyimide substrate during the Cr deposition; (a) peeled metal surface (b) peeled polyimide surface.

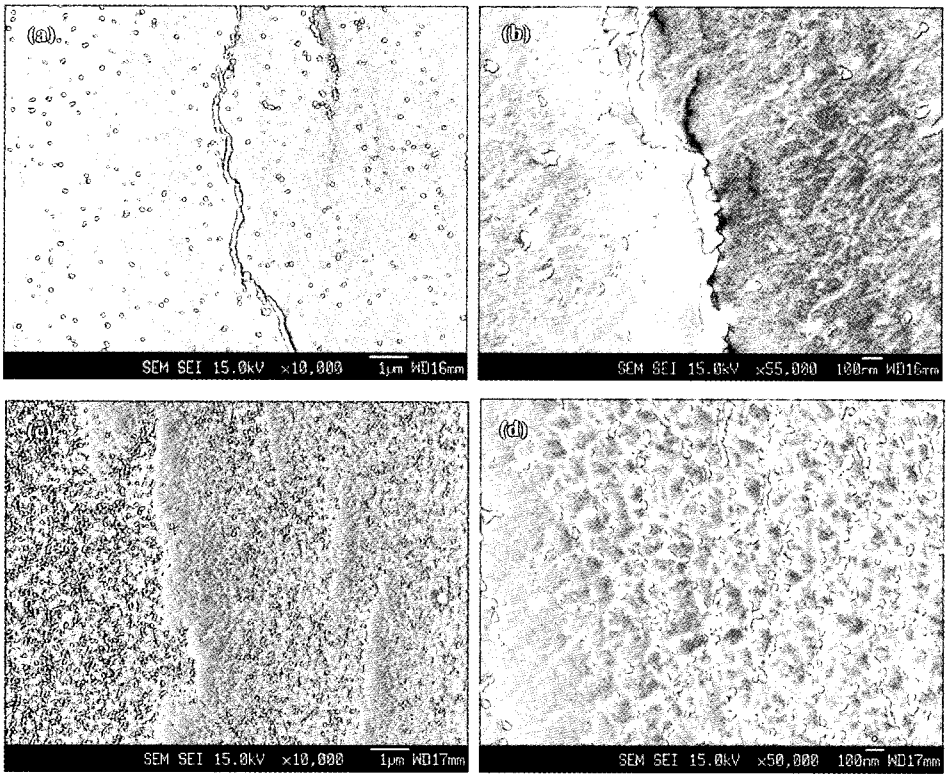

Fig. 5. SEM images of peeled surfaces in Cu/Cr/polyimide system. RF bias of 400 W was applied to the polyimide substrate during the Cr deposition; (a) and (b) peeled metal surface, (c) and (d) peeled metal surface. The (b) and (d) are the magnified images of (a) and (c).

여 그림 8-10에 나타내었다. 바이어스 유무에 관계없이 Cr박막은 주상정 구조를 가지면서 성장하였다. 이는 바이어스 전력이 커질수록 기판에 도달하는 원자의 에너지가 증가하고 따라서 기판표면에서의 원자의 이동성이 커져 주상정이 더 잘 발달한 것으로 보인다. 그림 8은 RF바이어스를 가하지 않고 증착한 Cr/폴리이미드 계면 사진으로 계면은 평평하며 매우 깨끗하다. 반응에 의해 형성된 층은 보이지 않는다. 그림 9는 RF바이어스를 100 W 가한 시편의 Cr/폴리이미드 계면을 보여준다. 계면은 그림 8과 달리 평평하지 않으며 10 nm 두께의 거친 혼합층이 보인다. RF 바이어스를 400

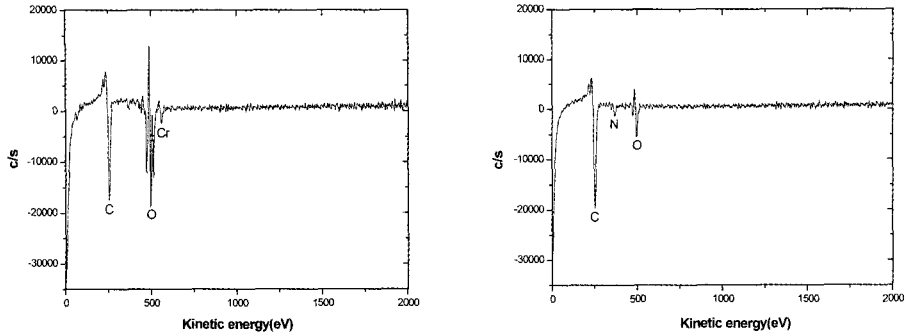

Fig. 6. Auger survey data of Cu/Cr strips peeled from BG2480 polyimide; (a) RF bias 0 W (b) RF bias 400 W.

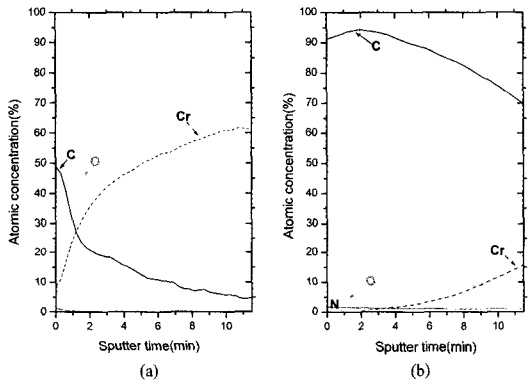

Fig. 7. Auger depth profiles of Cu/Cr strips peeled from BG2480 polyimide; (a) RF bias 0 W (b) RF bias 400 W.

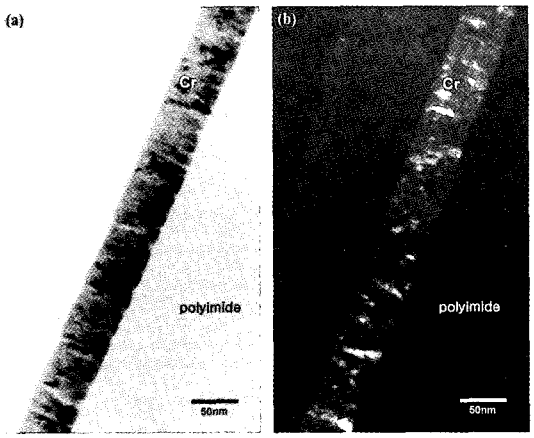

Fig. 8. Transmission electron micrographs of DC sputtered Cr/ polyimide (a) Bright-field image (b) Dark-field image

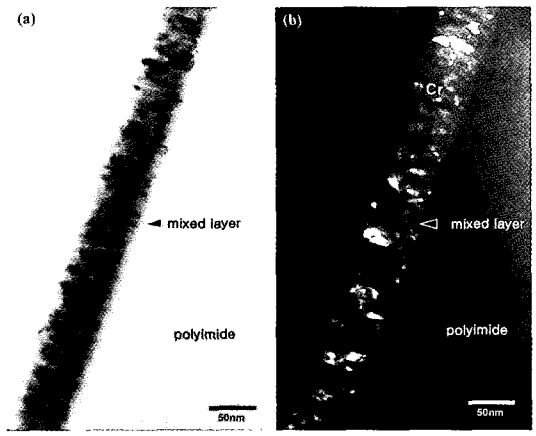

Fig. 9. Transmission electron micrographs of RF bias sputtered(100W) Cr/ polyimide (a) Bright-field image (b) dark-field image

W로 가한 시편 (그림 10)에서는 계면의 거칠기가 더 증가했으며 혼합층의 두께가 15~30 nm로 증가한 것을 볼 수 있다. 미세 전자회절 분석 결과 Cr 이외의 회절패턴은 관찰되지 않았으므로 이 혼합층은 산화층이나 탄화층 등의 Cr과 폴리이미드가 반응하여 생긴 층이 아니라는 것을 알 수 있었다. 반면 RF바이어스에 따라 혼합층의 크기가 증가했으므로 RF 바이어스에 의해 생긴 층임을 의미한다. 한가지 가능성은 RF 바이어스에 의해 가속된 원자가 부드러운 폴리이미드 내에 주입되면서 생긴 폴리이미드와 Cr원자가 혼합된 층으로 볼 수 있다[10-12]. 바이어스 전력이 증가함에 따라 가속되는 원자의 에너지가 커질 것이므로 Cr 원자가 폴리이미드 내에 더 깊숙히 침투할 수 있을 것이다. 이런 경우 Cr 계면이 분명히 나타나지 않을 것이므로 Cr/폴리이미드 계면의 접착력은 매우 커질

것이다[10,12]. 또 다른 가능성은 금속이 증착되기 전 폴리이미드 표면이 RF 플라즈마 처리되어 생긴 효과로도 볼 수 있다.[4,5,7-9]. 플라즈마 표면을 높은 전압에서 몇 초만 RF 플라즈마 처리하여도 폴리이미드 표면이 거칠어질 수 있다[13]. 이런 거친 표면에 높은 에너지를 가진 Cr이 쉽게 채워질 수 있으므로 폴리이미드와 Cr의 혼합상처럼 보일수도 있다. 이 경우도 플라즈마 표면 처리 효과가 생기므로 접착력은 향상된다[4,5,7-9]. 본 실험에서 RF 바이어스 스퍼터링에 의해 금속의 접착력이 증가된 원인은 위 두가지 효과가 복합적으로 나타난 것으로 생각된다. 따라서 RF 바이어스가 없을 때 Cr과 폴리이미드 사이에 계면 파괴가 일어나며 RF 바이어스를 걸어주면 계면의 접착력이 증가하여 계면 파괴와 폴리이미드내의 파괴의 혼합모드로 바뀌다가 RF 바이어스 전력이 더 증가하면 폴리이미드 내의 파괴로 된다. RF 바이어스가 임계값 이상이 되면 RF 바이어스 전력이 증가하더라도 동일한 폴리이미드 내의 파괴가 일어나므로 접착력은 포화될 것이다(그림 2 참조).

4. 결 론

DC스퍼터링 할 때 기판에 RF 바이어스를 가하면 금속 박막과 폴리이미드 사이의 접착력이 향상되었다. 바이어스 전력이 증가할수록 접착력은 증가하다가 포화되었다. 파괴모드는 RF 바이어스를 가하지 않는 경우 계면 파괴이며 RF 바이어스전력이 증가하면 계면 파괴와 폴리이미드 내의 파괴의 혼합 형태로 바뀌다가 RF 바이어스가 더 증가하면 폴리이미드 내의 파괴로 된다. 이런 결과로부터 볼 때 RF 바이어스 스퍼터링은 금속과 폴리이미드 사이의 접착력을 증가시킬 수 있는 방법임을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 전자패키지재료연구센터(우수연구센터)의 지원(R11-2000-085-06005-0)으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski (Eds), Microelectronics Packaging Handbook, 2nd ED., Van Nostrand Reinhold, New York (1997).
2. M. Datta, T. Osaka, and J. W. Schultge (Eds), Microelectronic Packaging, CRC Press, Boca Raton (2005).
3. G. Messner, I. Turlik, J. W. Balde, and P. E. Garrou, Thin film multichip modules, ISHM, Virginia (1992).
4. T. G. Chung, Y. H. Kim and J. Yu, "An Auger study on the interaction of Cu and Cr films with polyimide", J. Adhesion Sci. Technol., 8(1), 41-51(1994).
5. A. C. Callegari, H. M. Clearfield, B. K. Furman, T. G. Graham, D. Neugroschl and S. Purushothaman, "Adhesion durability of tantalum BPDA-PDA polyimide interfaces", J. Vac. Sci. Technol. A., 12(1), 185-191(1994).
6. L. P. Buchwalter and K. Holloway, "Tantalum, tantalum nitride, and chromium adhesion to ployimide: effect of annealing ambient on adhesion", J. Adhesion Sci. Technol., 12(1), 95-104(1998).
7. T. G. Chung, Y. H. Kim, J. Yu, "The effect of plasma treatment of ployimide surface on the adhesion of chromium/polyimide", Journal of the Korean Institute of Surface Engineering, 26(2), 71-80(1993).
8. R. Flitsch and D-Y. Shih, "A study of modified ployimide surface as related to adhesion", J. Vac. Sci. Technol. A., 8(3), 2376-2381(1990).
9. S. H. Yoo, S. J. Heo, Y. H. Kim, B. J. Han and J. H. Yoon, "Adhesion study in Aluminum/polyimide system", *Proc. Mat. Res. Soc. Symp, eds. C. Chiang,* P. Ho, T.-M. Lu, and J. T, Wetzel, 511, 337-382, MRS, Pittsburgh (1998).
10. A. Ebe, E. Takahashi, Y. Iwamoto, N. Kuratani, S. Nishiyama, O. Imai, K. Ogata, Y. Setsuhara, S. Miyake, "Improvement of the adhesion to ployimide substrate of copper films prepared by ion beam and vapor deposition (IVD) method", Thin Solid Film, 281-282, 356-359(1996).
11. E. J. Ri, "A study of Ag film properties grown by sputtering on the Substrate of polyester in Relation with its process parameters", J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37(8), 1014-1019(1999).
12. J. L. Vossen and J. J O'Neill, Jr, "DC Sputtering with RF-Induced Substrate Bais", RCA Rev, 29, 566-581, (1968).
13. S. S. Jo and Y. H. Kim, "TEM Analysis of Interfaces between Cr Film Sputtered with RF Bias and Photosensitive Polimide", Journal of the Microelectronic & Packaging Society, 10(2), 39-47(2003).