

폴리이미드에 스퍼터 증착한 Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막의 열처리 전후의 접착력과 미세구조

서환석, 김기범

서울대학교 금속공학과

Microstructure of Sputter-Deposited and Annealed Cu-Cr, Cu-Ti Alloy Films on Polyimide Substrate and Their Adhesion Property

H. S. Seo and K. B. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea, 151-742

ABSTRACT

Both Cu-Cr and Cu-Ti alloy films with different composition were prepared by dc magnetron sputtering onto polyimide substrate and their adhesion and microstructure were observed. In addition, the effect of heat treatment at 400°C for 2 hours on the variation of adhesion properties and on the changes of microstructure were investigated. Cu-Cr alloy films have crystalline structure of either fcc or bcc phase depending on the composition of the film. However, the Cu-Ti alloy film forms fcc phase at low Ti concentration while it forms an amorphous phase as the Ti concentration in the film is increased to more than 25at.%. TEM analysis reveal that the microstructure of Cu-Cr and Cu-Ti films forms an open structure with vacant spaces. The adhesion between Cu-Cr, Cu-Ti alloy films and polyimide substrate is relatively good before the heat treatment, but is noticeably reduced after the heat treatment. In particular, the adhesion strength is significantly reduced in the Cu-Ti alloy films after the heat treatment. The reduction of adhesion strength after the heat treatment is identified to relate with the formation of oxide phases at the metal/polyimide interface by AES(Auger Electron Spectroscopy).

1. 서 론

반도체 칩의 패키징 기술의 하나인 TAB(Tape Automated Bonding)기술은 폴리이미드와 같은 얇은 고분자 필름 위에 미세회로선이 형성된 테이프를 칩의 본딩패드(bonding pad)와 연결하는 방법으로서, 이 방법은 I/O 핀의 수가 많은 고속도 칩에 적합하여 차세대 VLSI 소자를 패키징하는 방법으로 각광을 받고 있다. 이런 TAB 방법으로

칩을 연결할 때의 본딩용 테이프로는 폴리이미드와 동박(Cu-foil)을 접착제로 붙인 3층 테이프와 폴리이미드 위에 Cu를 도금하여 만든 2층 테이프가 주로 쓰이고 있는데, 이 중 2층 테이프의 경우에는 패턴을 도금으로 만들며 폴리이미드는 화학적으로 에칭해 내기 때문에 고밀도 패턴 형성이 용이하고, 접착제를 사용하지 않으므로 고온에서 안정하며 다층 테이프의 제조가 용이한 장점이 있다.^{1,2)} 이러한 2층 테이프를 제조하는 방법은 폴

리이미드 위에 박막 증착법으로 씨앗층을 만들고 그 위에 Cu를 원하는 두께로 도금한 후 금속을 에칭하여 미세회로선을 형성시키는 것인데, 현재 사용되고 있는 씨앗층 형성 방법은 폴리이미드에 먼저 얇은 두께의 Cr이나 Ti을 증착하고 그 위에 다시 Cu를 증착하는 것이다.^{3, 4)} 이 때 Cr이나 Ti은 Cu와 폴리이미드 사이의 접착력을 향상시키기 위하여 증착하고, Cu는 구리의 전기도금이 가능하도록 하기 위하여 증착하는 것이다. 그러나 Cr이나 Ti과 같은 금속층은 박막의 두께방향 전기전도도를 감소시키고 박막증착이나 에칭공정을 복잡하게 만들기 때문에 제품의 내구성 및 신뢰도에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 이러한 접착층을 낮은 Cr이나 Ti의 함량을 갖는 Cu-Cr이나 Cu-Ti의 합금층으로 대체하면 Cr 또는 Ti의 단일 금속층을 사용할 경우보다 접착력이 떨어지지 않으면서 두께방향의 전기전도도 향상, 제조공정 간소화, 유연성의 증가 등의 장점을 갖게 된다.⁵⁾

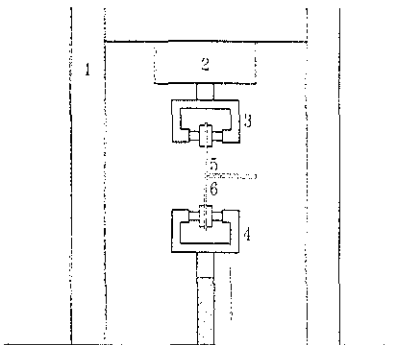
그러나 실제로 이러한 합금박막을 이용한 2층 테이프를 사용하기 위해서는 TAB 제조공정이나 사용환경에서 발생하는 열 및 수분 등에 의한 테이프의 특성 저하가 없어야 하며, 또한 폴리이미드와 금속층의 계면에서 확산과 반응에 의한 새로운 상의 형성과 폴리이미드의 퇴화현상⁶⁾에 대한 연구가 따라야 한다. 따라서 본 연구에서는 대조적인 이원계 합금인 Cu-Cr과 Cu-Ti 합금의 스퍼터 증착시 일어나는 조성에 따른 상변화와 비저항의 변화를 원자적 관점에서 고찰해 보는 한편, TEM(Transmission Electron Microscopy), AES(Auger Electron Spectroscopy), XRD(X-ray Diffractometry), T-Peel Test 등의 분석방법을 통하여 폴리이미드에 스퍼터 증착한 Cu-Cr과 Cu-Ti 합금박막의 조성에 따른 폴리이미드와의 접착력과 미세구조를 관찰하고, 고온에서의 열처리가 박막과 폴리이미드의 접착력과 미세구조에 미치는 영향을 고찰해 보고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막은 3인치 타겟의 직류 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여

증착하였으며, 이 때 합금의 조성은 2개의 Cu, Cr(Ti) 타겟에 각각 걸리는 전력량을 변화시킴으로써 조절하였다. 기판은 XRD와 비저항의 분석을 위해서는 비정질 유리기판을 사용하였으며, 접착력과 TEM, AES 분석을 위해서는 BPDA-PDA(biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride and para phenylene diamine) 구조를 갖는 40 μ m 두께의 Upilex-S 폴리이미드 기판을 사용하였다. 증착시 초기진공은 1.0×10^{-6} Torr 이하로 하였으며 증착압력은 5mTorr로 고정시키고 증착하는 동안 기판은 수냉시켰다. 증착 후 모든 박막의 조성은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하여 확인하였다. 비저항과 XRD 상분석을 위해서는 유리기판을 아세톤과 에틸알콜로 세척한 후 0.38W/cm²에서 15분간 RF(Radio Frequency) sputter etch를 통한 전처리를 실시하고, 이후 양 타겟의 전력량을 조절하여 5~80at.% Cr(Ti)의 조성을 갖는 Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막과 순수한 Cu, Cr, Ti을 2000Å 증착하였다. 비저항 분석을 위해서 박막의 면저항은 4-point probe를 사용하여 측정하였고, 박막의 두께는 α -step profilometer로 측정하였다. 분석시 사용한 XRD의 전력량은 35kV \times 15mA이었고, θ - 2θ 모드로 스캔하였다. 또한 이 시편들을 400°C의 수소분위기에서 2시간 동안 열처리하여 비저항의 변화와 XRD 분석을 실시하였다. 폴리이미드와 합금박막의 접착력을 측정하기 위한 시편의 준비는 먼저 폴리이미드를 에틸알콜로 세척, 건조한 뒤 지그(jig)를 이용하여 스퍼터 내부의 기판홀더에 장착하고 폴리이미드 내부의 수분 제거를 위하여 진공상태(10^{-6} Torr 범위)에서 200°C, 30분 동안 가열한 후, 다시 진공 중에서 상온으로 냉각하여 0.38W/cm²에서 15분 동안 RF sputter etch 전처리를 실시하였다. 이후 폴리이미드 기판에 10~100at.% Cr(Ti) 조성의 Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막을 2000Å 증착하고, 연속적으로 순수한 Cu를 2000Å 증착하였다. 이렇게 증착된 Cu 박막 위에 20 μ m 두께의 Cu를 상온에서 황산구리 전해액을 사용하여 전기도금 하였다. 열처리는 TAB 공정에서 ILB(Inner Lead Bonding) 작업시 테이프에 가해지는 온도인 400°C⁷⁾에서 수소분위기로 2시

간 실시하였다. 금속박막과 폴리이미드 사이의 접착력은 T-필 테스트 장치를 이용하여 4mm/min의 인장속도로 측정하여 한 조성에서 2개 이상의 평균값을 구하였는데, Fig. 1에 본 실험에 사용한 T-필 테스트 장치의 개략도를 나타내었다. TEM 분석을 위한 시편은 폴리이미드 위에 10, 25, 50at.% Cr(Ti)의 Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막을 800 Å 증착하여 박막을 시편지지대(grid)에 붙인 뒤 hydrazine hydrate(H₂N · NH₂ · H₂O) 수용액으로 폴리이미드를 에칭해 내어 준비하였으며, 사용한 TEM은 Philips의 CM20 모델로 전자 가속전압은 200kV이었다. AES 분석을 위한 시편은 10, 25at.% Cr(Ti)의 합금박막 2000 Å을 폴리이미드에 증착하고 연속적으로 Cu를 3000 Å 증착하여 준비하였으며 박막증착 후에는 전기도금시 황산구리 전해액으로부터 유입되는 수분의 효과를 주기 위하여 30분 동안 시편을 증류수에 담가두었다. 이 경우도 400°C의 수소분위기에서 2시간 동안 열처리하여 열처리 전과 후의 AES 프로파일을 비교하였다. 사용한 AES 분석장비는 Perkin-Elmer 670 모델로서 Cu층의 표면으로부터 두께 방향으로 박막을 Ar 이온 빔으로 에칭하면서 분석(depth-profile)하였으며, AES 분석시 사용한 전자 빔의 에너지는 5keV, 빔 전류는 0.031 μA이었다.



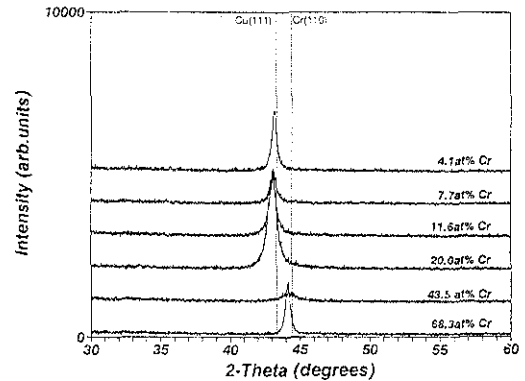
1. Instron 4. Lower Grip
2. Load Cell 5. Metal Strip
3. Upper Grip 6. Polyimide

Fig. 1. A schematic diagram of T-peel adhesion test apparatus.

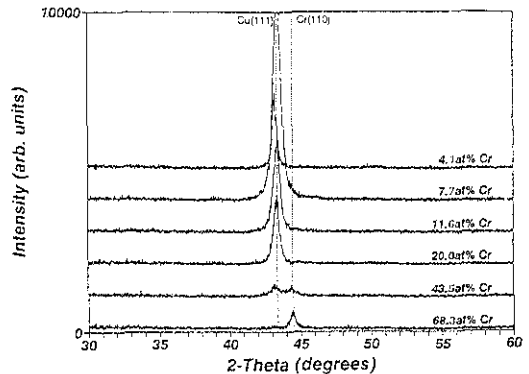
3. 실험결과

3. 1 조성과 열처리에 따른 XRD 상분석과 비저항의 변화

Fig. 2와 Fig. 4에 스퍼터 증착한 Cu-Cr과 Cu-Ti 합금박막의 조성에 따른 XRD 결과를 나타내었다. Fig. 2 (a)의 XRD 결과는 as-dep. 상태의 Cu-Cr은 Cu함량이 많을 경우에는 강한 Cu (111) 우선방위를 형성하고 있으며 Cr의 함량이 증가함에 따라 강한 Cr (110) 우선방위를 형성하는 것을 보여주고 있다. 한편 Fig. 2 (b)에서 400°C, 2시간 열처리 후의 XRD 결과를 살펴보면 43.5at.



(a)



(b)

Fig. 2. XRD patterns of Cu-Cr alloy films, (a) as-deposited (b) 400°C 2hrs. annealed.

% Cr의 조성에서 Cu (111)과 Cr (110) 피크가 분리되어 나타난 것을 볼 수 있다. 이는 평형상태에서 Cu와 Cr이 서로 고용도가 거의 없는 합금체라는 사실⁹⁾로부터 예상할 수 있는 결과이다. Fig. 3에 나타낸 Cu-Cr계의 비저항 변화는 이러한 성질을 더욱 잘 나타내고 있는데, 준안정(metastable) 상태인 as-dep. 박막에서의 조성에 따른 비저항의 변화는 전율고용체계에서 첨가원소의 효과와 같은 $\rho = AC_1(1-C_2)$ 형태의 조성-비저항 곡선⁹⁾을 나타내고 있으며, 낮은 Cr 함량에서의 비저항 증가율은 $3.4\mu\Omega\text{-cm/at.}\%$ Cr 정도의 직선 값을 가지고 있다. 반면에 열처리 후의 비저항 변화 양상을 보면 Cr 함량이 많아짐에 따라 계속적으로 비저항이 증가함을 알 수 있는데, 이는 합금의 비저항이 각 상의 부피분율에 비례하는 $\rho = \rho_a V_a + \rho_b V_b$ 형태로서 2개의 서로 다른 상이 고용되지 않고 혼합되어 존재한다는 사실⁹⁾을 명확히 나타내 주고 있다.

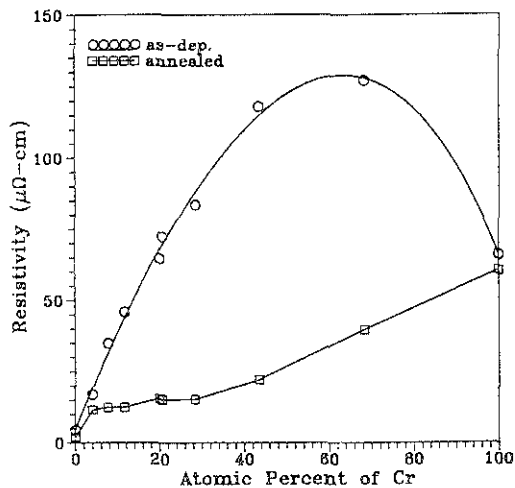
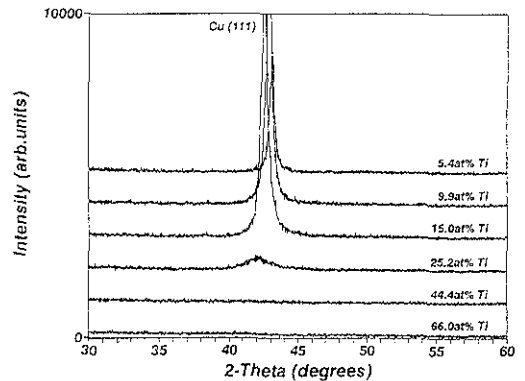


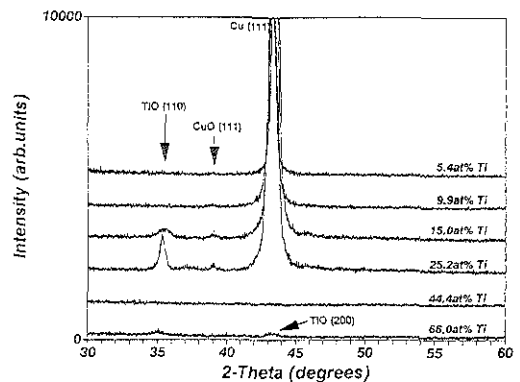
Fig. 3. Resistivity changes of Cu-Cr alloy films depending on the composition of the film, both as-deposited and annealed at 400°C for 2hrs.

이와는 달리 Fig. 4 (a)에 나타낸 as-dep. 상태의 Cu-Ti계의 XRD 결과를 살펴보면, Cu-Ti 합금은 낮은 Ti 조성에서는 Cu (111) 우선편위를

나타내다가 Ti 조성이 증가함에 따라 비정질상으로 변태 되는 것을 알 수 있다. XRD 결과로부터 25.2at.% Ti에서 Cu (111) 피크 강도가 현저히 감소하고 피크 폭이 넓어져 결정립의 크기가 상당히 작아졌음을 나타내고 있고, 44.4at.% Ti 이상의 조성에서는 완전히 비정질을 형성하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4 (b)에 나타낸 열처리 후의 XRD 결과를 보면 15.0~25.2at.% Ti의 조성에서는 Ti이 표면으로 확산해 나와 TiO를 형성한 것을 알 수 있으며, as-dep. 상태에서 비정질을 형성한 44.4at.% Ti의 조성에서는 400°C에서 2시간 동안 열처리를 한 후에도 비정질상을 유지하고 있었고, 66.0at.% Ti의 조성에서는 비정질 상



(a)



(b)

Fig. 4. XRD patterns of Cu-Ti alloy films, (a) as-deposited (b) 400°C 2hrs. annealed.

을 형성하면서 Ti이 박막 표면에서 산화되어 나타난 TiO (110)과 (200)의 피크가 관찰되었다. 여기서 박막의 표면에 형성된 Ti의 산화물이 TiO₂가 아니라 TiO로 생성된 이유는 열처리 분위기가 수소환원 분위기이므로 TiO₂를 형성하기에는 산소의 공급량이 부족하였기 때문이라고 생각된다. Fig. 5의 조성에 따른 비저항 변화 양상을 보면 as-dep. 상태의 Cu-Ti 합금박막도 Cu-Cr계와 비슷한 $\rho = AC_i(1 - C_i)$ 형태의 조성-비저항 곡선을 가지고 있으며, 낮은 Ti 함량에서의 비저항 증가는 5.7 $\mu\Omega$ -cm/at.% Ti이었다. 그러나 열처리 후 비저항의 변화 양상은 비정질을 형성하는 조성에서부터 비저항이 Ti 함량의 증가에 따라 급격하게 증가하는 현상을 보였으며 Ti-base의 hcp 결정질로 되면서 비저항이 다시 감소하는 결과를 나타내었다.

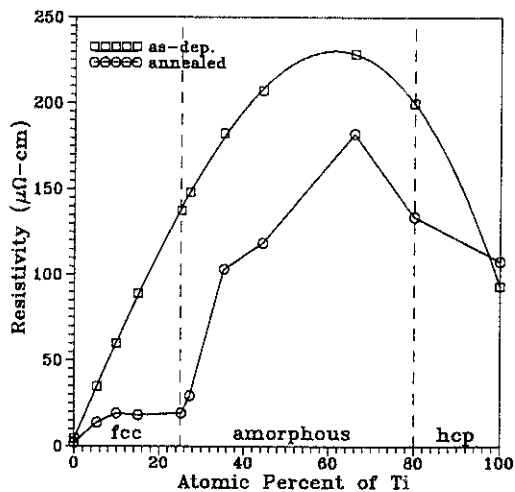


Fig. 5. Resistivity changes of Cu-Ti alloy films depending on the composition of the film, both as-deposited and annealed at 400°C for 2hrs.

3. 2 조성에 따른 TEM 관찰

10, 25, 50at.% Cr(Ti) 조성의 Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막의 as-dep. TEM 사진을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6 (a)와 (b)에 나타낸 10, 25at.% Cr의 Cu-Cr 합금박막은 회절패턴에서 보

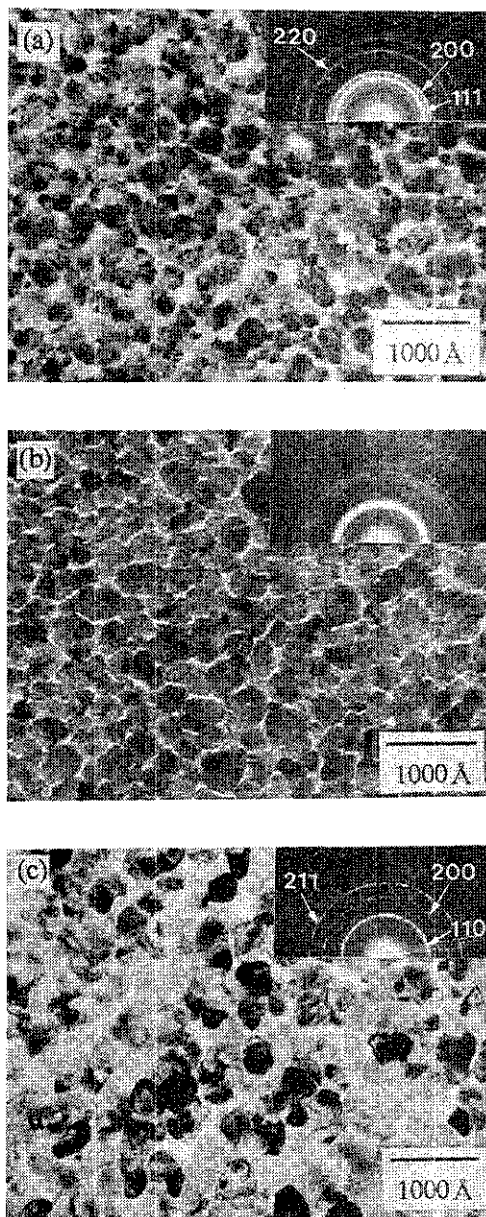


Fig. 6. TEM bright field image of the as-deposited Cu-Cr alloy films on the polyimide and its diffraction pattern. (a) 10at.% Cr (b) 25at.% Cr (c) 50at.% Cr

듯이 fcc Cu의 단상이었으며, TEM 이미지 상으로 약 300Å 정도의 결정립 크기를 가진 주상정 조직(columnar structure)이면서 결정립 사이에

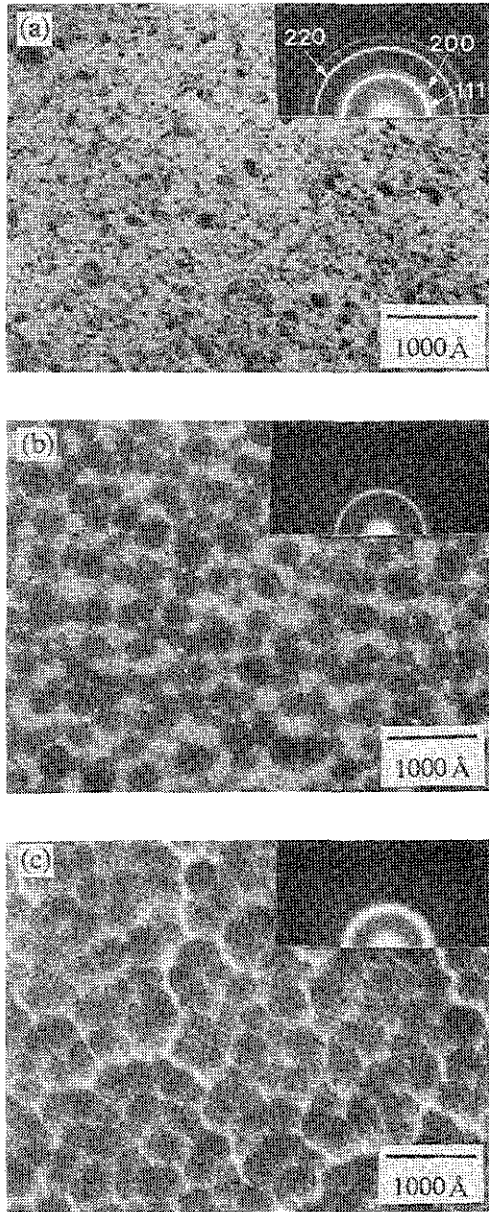


Fig. 7. TEM bright field image of the as-deposited Cu-Ti alloy films on the polyimide and its diffraction pattern.
 (a) 10at.% Ti (b) 25at.% Ti
 (c) 50at.% Ti

빈 공간이 존재하는 open structure를 나타내고 있었다. 반면에 Fig. 6 (c)에 나타낸 50at.% Cr의 박막은 회절패턴 상에서 bcc의 Cr 단상으로 나타

났고, 결정립 크기도 400 Å 정도로 증가했으며 10, 25at.% Cr의 경우보다 결정립 내부의 결함이 많이 줄어든 양상을 나타내었다. TEM 이미지 상으로 as-dep. 상태의 Cu-Cr계에서는 어느 조성에서도 두개의 상이 존재하지 않는 fcc 또는 bcc의 단상이었다.

Cu-Ti 합금박막은 Fig. 7에서 보듯이 10at.% Ti의 경우는 100 Å 이하의 작은 결정립을 가진 fcc 구조이었고, 25at.% Ti와 50at.% Ti는 회절패턴에서 나타나듯이 비정질을 형성하고 있었다. 그러나 Fig. 7 (b)에서 보듯이 25at.% Ti의 Cu-Ti 합금박막은 비정질상을 형성하면서도 300 Å 정도의 비정질 입자들이 불연속적으로 존재하는 양상을 나타내고 있으며, Fig. 7 (c)의 50at.% Ti의 조성에서는 이러한 경향이 더욱 심화되어 비정질 입자들이 마치 포도송이 같은 덩어리군으로 존재하면서 각 덩어리군 사이에 빈 공간이 존재하는 open structure의 양상을 나타내고 있다. 폴리이미드를 기판으로 사용하였을 때의 Cu-Ti 합금박막의 이러한 TEM 미세조직은 기판으로 SiO₂를 사용했을 경우에는 전혀 다른 이미지로 나타났으며, 앞으로 기판에 따른 미세조직의 변화에 대하여 연구가 계속되어야 할 것이다.

3. 3 조성과 열처리에 따른 접착강도의 변화

Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막의 열처리 전과 400°C에서 2시간 동안 열처리를 한 후의 시편이 갖는 조성에 따른 T-필 테스트 결과를 Fig. 8 (a)와 (b)에 나타내었다. 여기서 접착강도(peel strength)는 시편 인장시 static peeling이 일어나는 하중을 시편의 폭으로 나누어 계산하였다. Cu-Cr 합금박막의 열처리 전의 시편은 25at.% Cr의 조성에서 84 g/mm의 최대 접착강도를 나타내었으며, 그 이상의 조성에서는 접착력이 오히려 감소하였다. 열처리를 한 후에는 접착력이 열처리 전보다 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 열처리 전의 Cu-Ti 합금박막의 경우에는 10at.% Ti의 조성에서 86 g/mm의 최대 접착강도를 나타내었고 전 조성에서 비교적 우수한 접착강도를 가지고 있었지만,

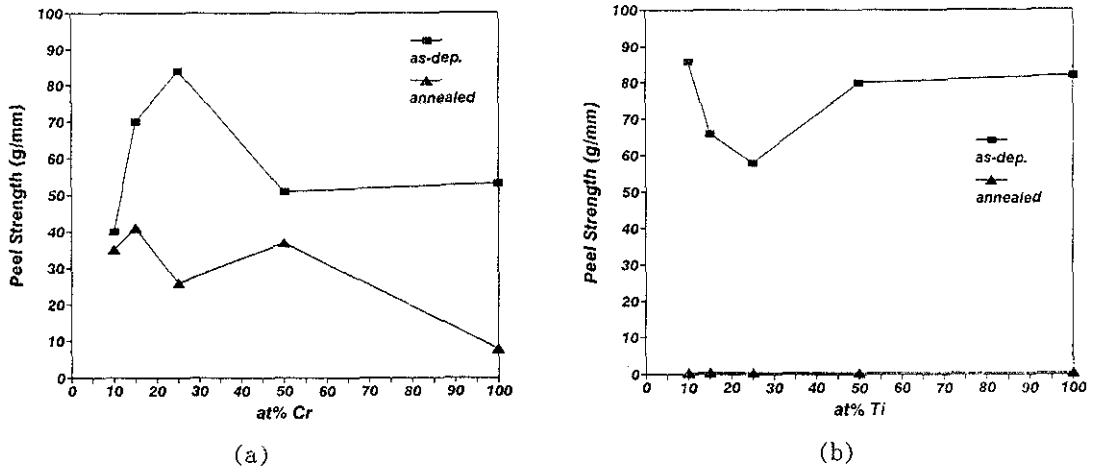


Fig. 8. The results of the T-peel test of Cu-Cr and Cu-Ti alloy films on the polyimide.
 (a) Cu-Cr alloy (b) Cu-Ti alloy

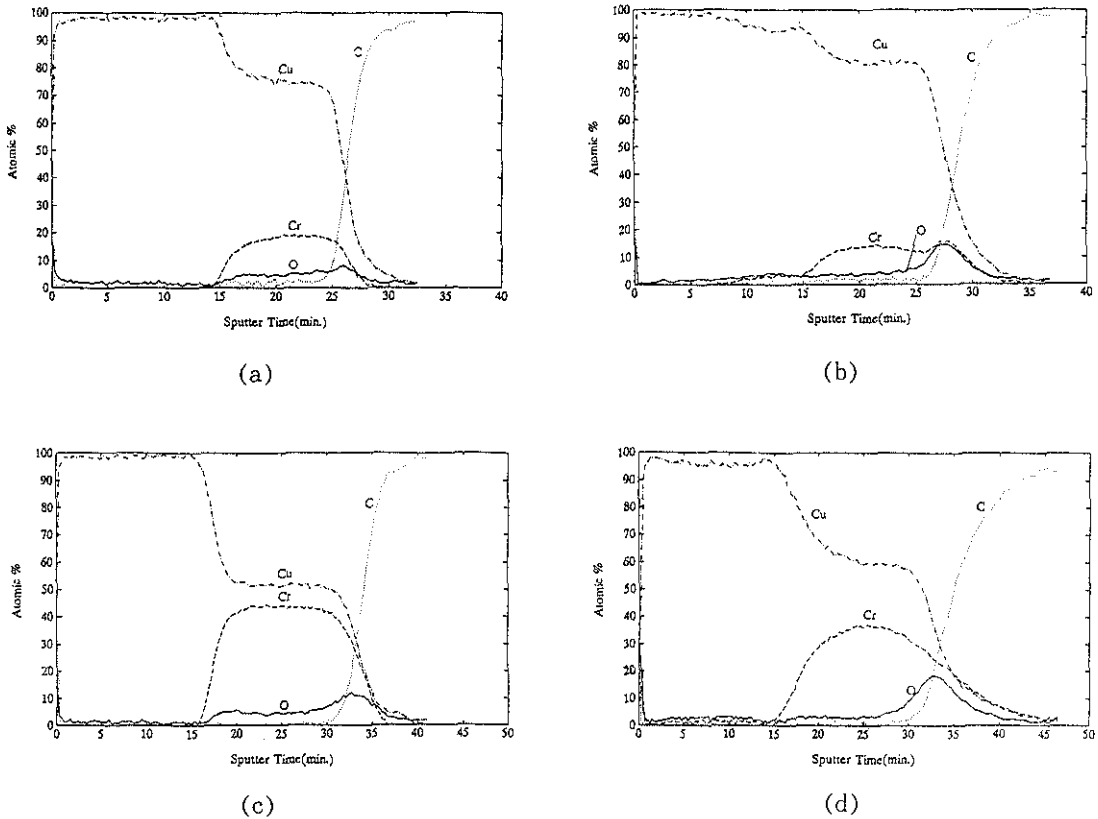


Fig. 9. AES depth profiles of Cu/Cu-Cr/polyimide.
 (a) 10at.% Cr, as-deposited (b) 10at.% Cr, 400°C 2hrs. annealed
 (c) 25at.% Cr, as-deposited (d) 25at.% Cr, 400°C 2hrs. annealed

열처리 후의 접착강도는 모든 조성에서 0.5 g/mm 이하의 매우 낮은 값을 나타내었다. 열처리 전의 시편이 어느 정도 이상의 Cr 또는 Ti의 조성에서 접착력이 더 이상 향상되지 않는 이유는 접착력 증가의 요인에 폴리이미드와 금속박막과의 화학 결합 이외에 박막의 조성변형성도 주요한 인자로 포함되기 때문이며, Cr 또는 Ti의 양이 증가할수록 박막이 brittle 해져서 접착력 테스트 시의 합금박막의 조성변형 정도가 감소하기 때문이다.

3. 4 AES 분석결과

10at.% Cr(Ti)와 25at.% Cr(Ti)의 Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막의 AES depth-profile 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. Cu-Cr의 AES 분석결과를 보면 열처리 전과 비교하여 열처리 후

에는 산소원자가 폴리이미드와 금속 간의 계면으로 이동하여 Cu-Cr과 상호혼합(inter-mixing)되어 존재하고 있으며, 이러한 산소원자는 박막 내의 Cr과 결합하여 폴리이미드와의 계면에 Cr-O 상을 형성하였으리라 생각된다. Fig. 9 (a)와 (c)의 as-dep. 상태에서 Cu-Cr층 내부에 산소가 어느 정도 존재하고 있는 것은 3. 2절에서 보았듯이 Cu-Cr의 TEM 미세구조가 결정립 사이에 빈 공간이 존재하는 open structure이기 때문에 이러한 빈 공간에 산소원자가 많이 포함되어 있는 것으로 생각된다. Fig. 9 (b)와 (d)의 열처리 후의 AES 결과를 보면 Cu와 함께 Cr이 폴리이미드 내부로 침투하여 존재하고 있는 양상을 보이고 있는데, 이는 Cu는 폴리이미드 내로 확산해 들어가지만, Cr은 폴리이미드 내로 거의 확산하지 못한다는 사실¹⁰⁾

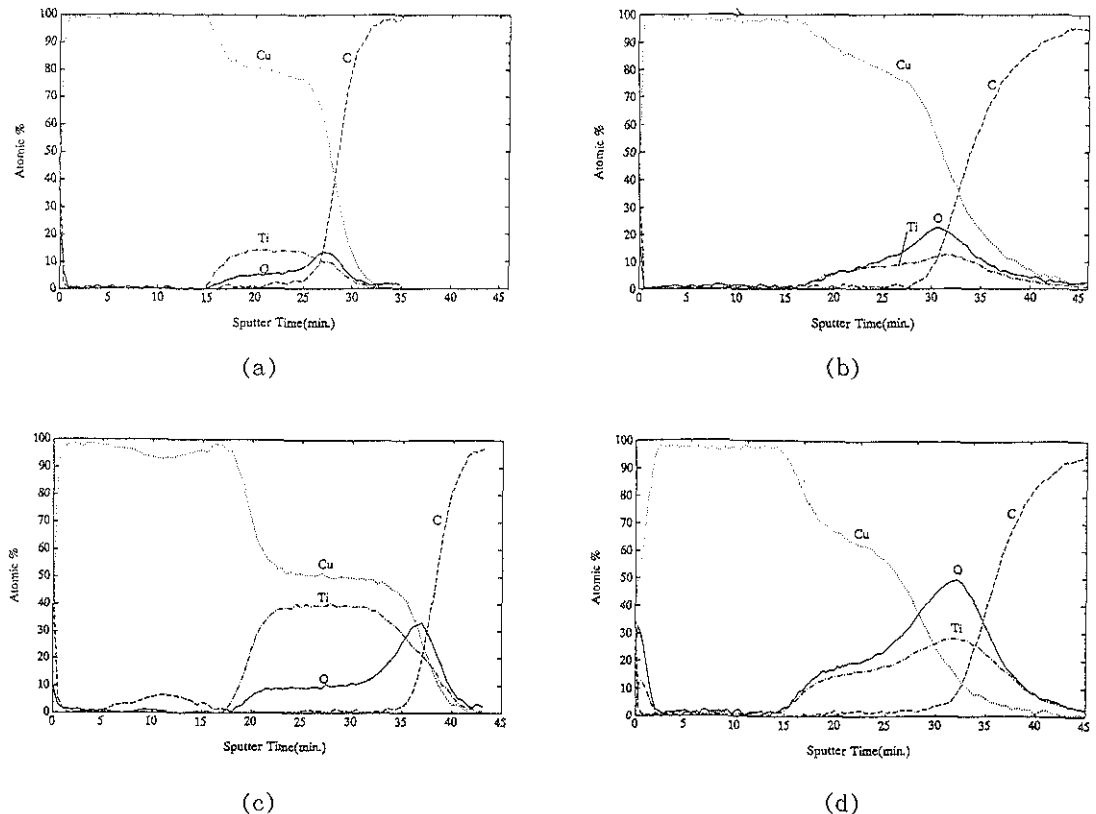


Fig. 10. AES depth profiles of Cu/Cu-Ti/polyimide.

- (a) 10at.% Ti, as-deposited (b) 10at.% Ti, 400°C 2hrs. annealed
 (c) 25at.% Ti, as-deposited (d) 25at.% Ti, 400°C 2hrs. annealed

로부터 열처리시 폴리이미드와 합금박막의 계면에 형성된 Cr 산화물의 영향으로 생각된다.

Cu-Ti 합금의 경우는 as-dep. 상태에서부터 산소의 함량이 Cu-Cr계 경우보다 많았는데, 이는 open structure인 미세조직의 영향과 Ti이 Cr보다 산소와의 친화력이 강하다는 사실로부터 예측할 수 있다. 그리고 Fig. 10 (b)와 (d)의 열처리 후의 AES 결과로부터 약간의 Ti이 Cu층을 확산해 나와 표면에서 산화물을 형성하였음을 알 수 있었고, Cu-Ti층 전체에 걸쳐서 산소의 양이 많이 검출되었다. 이러한 결과를 볼 때, Cu-Ti 합금은 폴리이미드와의 계면이외에 합금층 전체에 걸쳐서 Ti 산화물을 형성한 것으로 여겨진다. 열처리 후에 Cu-Ti 합금과 폴리이미드와의 접착력이 거의 없었던 이유는 폴리이미드와 화학결합을 이루고 있던 Ti 원자가 열처리를 통하여 대부분 Ti-O 결합의 산화물을 형성하였기 때문이라고 생각된다.

4. 고찰

4. 1 Cu-Cr과 Cu-Ti 합금계에서의 준안정상 형성에 대한 고찰

XRD와 TEM 분석에서 나타났듯이 스퍼터 증착한 as-dep. 상태의 Cu-Cr 합금은 Cr 조성이 증가하면서 fcc에서 bcc 격자로 상변태를 하고, Cu-Ti 합금은 결정질에서 비정질로 상변태를 한다. 이원계 평형상태도를 살펴보면 Cu-Cr계는 상온에서 Cu에 대한 Cr의 고용률이 0.02% 정도이고 Cu는 Cr에 전혀 고용되지 않는 단일공정계 (mono-eutectic system)이다.⁸⁾ 따라서 평형상태라면 증착한 Cu-Cr 합금박막은 모두 fcc와 bcc의 혼합상으로 존재해야 한다. 그러나 스퍼터 증착은 기상(vapor phase)으로부터 바로 고상(solid-phase)의 박막을 형성하는 방법이기 때문에 Cu-Cr계의 액상에서의 비혼합성 (immiscibility)을 완화시킬 수가 있다. 그러므로 스퍼터 증착법은 이러한 Cu-Cr계의 고용률을 최대한으로 증가시켜서 준안정상을 얻을 수 있는 합금 형성방법으로 알려져 있다. 앞에서의 실험결과와 Clemens¹¹⁾, Dirks¹²⁾

등의 결과에 의하면 스퍼터 증착으로 합성한 Cu-Cr 합금박막은 Cu에 대한 Cr의 고용률이 30at.% Cr 이상으로 나타났으며, 30~35at.% Cr의 조성에서 fcc 상으로부터 bcc 상으로 상변태가 일어나는 것으로 밝혀졌다. Cr-base의 bcc 영역이 Cu-base의 fcc 영역보다 상대적으로 넓은 이유는 열역학적으로 고찰할 수 있는데, Miedema 모델¹³⁾에 의해 계산된 혼합엔탈피(ΔH_{mix})와 이상용액 (ideal solution) 모델¹⁴⁾의 혼합엔트로피(ΔS_{mix})로 혼합자유에너지를 구할 수 있다.

$$\Delta G_{mix} = 51862x(1-x) + RT\{x \ln x + (1-x) \ln (1-x)\} \text{ J/mole} \dots\dots\dots (1)$$

여기에 300K에서 Cu와 Cr의 G^0 값 ($G^0_{fcc, Cu} = -9949.5 \text{ J/mole}$, $G^0_{bcc, Cr} = -7086.2 \text{ J/mole}$)¹⁵⁾과 Kaufman¹⁶⁾에 의해 계산된 격자안정지수 (lattice stability parameter)를 이용한 ΔG 값 ($\Delta G_{fcc \rightarrow bcc, Cu} = 3305 \text{ J/mole}$, $\Delta G_{fcc \rightarrow liq, Cu} = 10167 \text{ J/mole}$, $\Delta G_{fcc \rightarrow bcc, Cr} = -10648 \text{ J/mole}$, $\Delta G_{bcc \rightarrow liq, Cr} = 15690 \text{ J/mole}$)으로 Cu와 Cr에서의 각 상의 $G (=G^0 + \Delta G)$ 를 구하여 양 쪽 절편으로 삼으면 300K에서 Cu-Cr계의 각 상에 대한 조성-자유에너지 곡선을 그릴 수 있다.

$$G_{fcc} = \Delta G_{mix} + 13511x - 9949 \text{ J/mole} \dots\dots\dots (2)$$

$$G_{bcc} = \Delta G_{mix} - 442x - 6644 \text{ J/mole} \dots\dots\dots (3)$$

$$G_{liq} = \Delta G_{mix} + 7843x + 221 \text{ J/mole} \dots\dots\dots (4)$$

Fig. 11에 위의 방법으로 계산한 Cu-Cr계의 각 상의 조성-자유에너지 곡선을 나타내었는데, 24at.% Cr까지는 fcc 상이 bcc 상보다 상대적으로 안정하고, 그 이상의 조성에서는 bcc 상이 상대적으로 안정한 사실을 알 수 있다. 실험결과인 약 30at.% Cr과 차이가 있는 것은 자유에너지 계산시 사용한 격자안정지수와 혼합엔트로피의 오차 때문이라고 생각된다.

이원계 합금에서 비정질이 형성되는 요인으로 원자크기효과 (atomic size effect)¹⁷⁾, 혼합엔탈피의 영향, 평형상태도에서 공정온도 (eutectic temperature)와 조성의 상관관계¹⁸⁾ 등이 있다. 일반

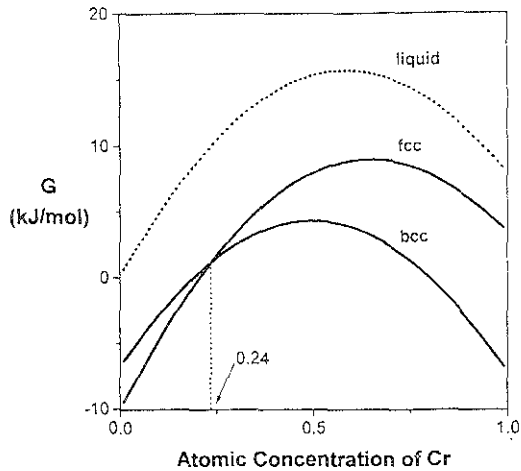


Fig. 11. Calculated Gibbs free energy vs. composition diagram of Cu-Cr alloy system at 300K.

적으로 두 금속원소의 합금이 비정질을 형성하기 위해서는 원자크기의 차이가 10% 이상이어야 하고 혼합엔탈피가 음수이어야 하는데, 이 두 인자의 조합이 비정질상을 형성하는 경향성을 나타낸다¹⁸⁾. Fig. 12에 여러 합금계에서의 원자크기 차이와 Miedema 모델로부터 구한 혼합엔탈피의 상관관계를 나타내었다. 그림에서 보면 원자크기 차이가 크고 혼합엔탈피가 음의 값으로 커질수록 비정질 상태의 합금을 형성하는 경향이 큰 것을 알 수 있으며, Cu-Ti은 Cu-Cr과 달리 이러한 비정질 형성 요건을 잘 만족하고 있음을 알 수 있다. 또한 비정질을 형성하기 위해서는 상태도 상에서 공정점의 온도가 순수한 금속 상태의 녹는점보다 매우 낮아야 하는데(deep eutectic point), 이는 낮은 공정점 부근의 조성에서는 상대적으로 과냉각 상태인 액상에서 고상으로 변화하면서 결정화가 일어나기 전에 유리변형온도(T_g) 이하로 온도가 떨어지기가 쉽기 때문이다. Cu-Ti의 평형상태도⁸⁾를 보면 Cu-Ti 합금은 상대적으로 낮은 공정온도를 가지고 있어서 비정질을 형성하는 경향이 큰 사실을 알 수 있으며, Rizzo¹⁹⁾에 의하면 스퍼터 증착한 Cu-Ti 합금은 대략 26~84at.% Ti의 조성범위에서 비정질상을 형성하는 것으로 알려졌다.

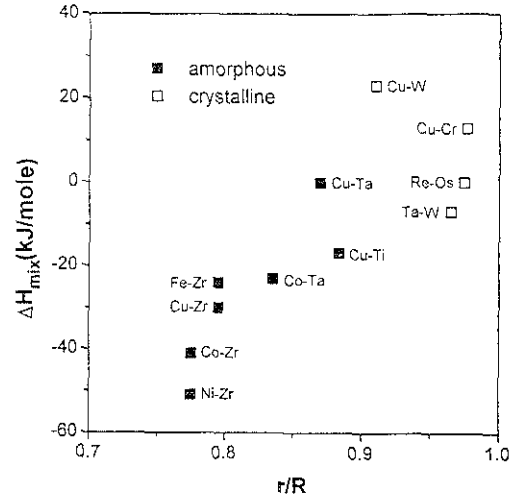


Fig. 12. Plot of amorphous-phase-observed alloys using the enthalpy of mixing and the ratio of the atomic sizes as parameters (All data except Cu-Cr and Cu-Ti were obtained from ref. 18).

4.2 Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막과 폴리이미드 사이의 접착력에 관한 고찰

문헌에 의하면 Cu는 폴리이미드와 화학결합을 이루지 않지만 Cr은 폴리이미드 내의 카르보닐기의 산소와 Cr-O 결합을 형성하고²⁰⁾ Ti은 카르보닐기의 산소 또는 탄소와 Ti-O, Ti-C 결합을 형성한다고 보고되었다²¹⁾. 이러한 이유 때문에 열처리 전에는 두 합금박막 모두 폴리이미드와 우수한 접착강도를 나타내었다. 그러나 열처리 후에는 두 합금박막 모두 접착강도가 감소하였으며 특히 Cu-Ti 합금박막은 영에 가까운 접착강도를 나타내었다. 열처리 후에 접착강도가 감소한 원인으로는 화산에 의한 계면에서의 반응상 형성, 폴리이미드와 금속박막의 열팽창 계수 차이에 의한 열응력 발생, 열과 폴리이미드 내부로의 금속확산에 의한 폴리이미드의 퇴화현상 등을 거론할 수 있다²²⁾. 그러나 3.4 절의 AES 분석결과를 보면 열처리 후에 합금층과 폴리이미드와의 계면에서 산소의 농도가 크게 증가하였음을 알 수 있는데, 이로부터 금속과 산소의 확산에 의해 Cr과 Ti이 폴리이미드와의 화학결합을 끊고 새로운 Cr-O, Ti-O 결

합을 형성하였다고 생각할 수 있다. 이렇게 계면에 새롭게 형성된 Cr-O 상과 Ti-O 상은 매우 취약한 상⁶⁾이므로 계면에서의 반응상 형성이 접착력 감소의 주된 원인으로 생각된다. 폴리이미드와 금속간의 접착력을 떨어뜨리게 만드는 산소의 공급원은 외부로부터의 유입과 폴리이미드 내부로부터의 유입으로 나누어 생각할 수 있는데, 열처리를 수소환원 분위기에서 실시했기 때문에 합금층에 존재하는 많은 산소의 양은 대부분 폴리이미드 내부로부터 기인된다고 여겨진다. 폴리이미드 내부로부터의 산소의 유입은 Cu 전기도금 중에 전해용액과 시편 보관시 대기 중으로부터 폴리이미드에 흡수된 수분이 열처리 과정에서 분해되어 발생한 산소로부터 기인된 것으로 생각되며, 폴리이미드 내부에 구조적으로 존재하는 빈 공간에 이러한 수분이 많이 포함되어 있는 것으로 알려져 있다^{6, 23)}. 한편 열처리 후에 Cu-Ti 합금의 접착력이 Cu-Cr 합금보다 떨어지는 이유는 열역학적으로 Ti이 Cr보다 산소와의 친화력이 크다는 사실과 Cr 산화물이 산화에 대한 저항성이 크다는 사실²⁴⁾로부터 Cu-Ti 층의 산화정도가 Cu-Cr 층보다 크기 때문이라고 생각할 수 있으며, AES 결과에 이러한 경향이 잘 나타나있다.

5. 결 론

1) 스퍼터 증착한 Cu-Cr 합금박막은 전 조성에서 결정질이었으며 약 30at.% Cr까지는 Cu에 Cr이 고용된 fcc 상이고, 그 이상의 조성에서는 Cr에 Cu가 고용된 bcc 상이었다. 반면에 Cu-Ti 합금박막은 낮은 Ti의 조성에서는 fcc 상의 결정질로 존재하다가 약 25at.% Ti 이상의 조성에서는 비정질을 형성하였다.

2) 폴리이미드에 스퍼터 증착한 Cu-Cr과 Cu-Ti 합금박막의 미세조직은 두 박막 모두 주상정조적이면서 내부에 빈 공간이 존재하는 open structure이었다.

3) Cu-Cr, Cu-Ti 합금박막과 폴리이미드 사이

의 접착력은 열처리 전에는 상당히 우수한 강도를 나타냈으나 열처리 후에는 Cu-Cr은 50% 정도로 감소하였고 Cu-Ti은 거의 접착력이 없었다. 이러한 이유는 폴리이미드와 화학결합을 이루던 Cr과 Ti 원자가 열처리 과정에서 폴리이미드 내부에 존재하던 수분에서 분해된 산소와 결합하여 금속과 폴리이미드의 계면에 취약한 산화물을 형성하였기 때문이다.

후 기

본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구지원(CAMR-S308-93)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 AES 측정에 도움을 준 한국과학기술연구원(KIST)의 이정혜씨와 접착력 측정에 도움을 준 한양대학교 재료공학과 임준홍씨에게 감사드립니다.

참고문헌

1. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski : "Microelectronics Packaging Handbook", VNR, NY, (1989) 411
2. D. A. Doane and P. D. Franzone : "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. D. L. Pappas and J. J. Cuomo : J. Vac. Sci. Technol. A9, (1991) 2704
5. 김영호 : 91 첨단공학(신소재 분야) 연구 보고서, 교육부 (1992) 4
6. B. K. Furman, K. D. Childs, H. Clearfield, R. Davis, and S. Purushothaman : J. Vac. Sci. Technol. A10, (1992) 2913
7. 오동열, 윤진현 : Advanced and Future Microelectronics Workshops, 대한전자공학회, (1991) 293
8. T. B. Massalski (editor-in-chief) : "Binary

- Alloy Phase Diagrams" 2nd edition
9. W. D. Callister Jr. : "Materials Science and Engineering An Introduction" 2nd edition, John Wiley & Sons, NY, (1991) 615
 10. F. K. LeGoues, B. D. Silverman, and P. S. Ho : J. Vac. Sci. Technol. A6, (1988) 2200
 11. A. P. Payne and B. M. Clemens : J. Mater. Res. 7, (1992) 1370
 12. A. G. Dirks and J. J. van den Broek : J. Vac. Sci. Technol. A3, (1985) 2618
 13. N. A. Goken : "Statistical Thermodynamics of Alloys", Plenum Press, NY, (1986) 255
 14. D. R. Gaskell : "Introduction to Metallurgical Thermodynamics" 2nd edition, McGraw-Hill, NY, (1981) 332
 15. M. W. Chase Jr., C. A. Davies, J. R. Downey Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud : "JANAF Thermochemical Tables" 3rd edition, American Chemical Society, (1985)
 16. L. Kaufman and H. Bernstein : "Computer Calculation of Phase Diagrams", Academic Press, NY, (1970) 183
 17. T. Egami and Y. Waseda : J. Non-Cryst. Solids 64, (1984) 113
 18. G. J. Van der Kolk, A. R. Miedema, and A. K. Niessen : J. Less-Common Met. 145, (1988)1
 19. H. F. Rizzo, T. B. Massalski, and E. D. McClanahan : Metallurgical Transactions 19A, (1988) 5
 20. R. Haight, R. C. White, B. D. Silverman, and P. S. Ho : J. Vac. Sci. Technol. A6, (1988) 2188
 21. F. S. Ohuchi and S. C. Freilich : J. Vac. Sci. Technol. A4, (1986) 1039
 22. 임준홍, 김영호, 한승희 : 한국표면공학회지 26, (1993) 327
 23. L. J. Matienzo, F. Emmi, D. C. Vanhart, and J. C. Lo : J. Vac. Sci. Technol. A9, (1991) 1278
 24. M. B. Bever (editor-in-chief) : "Encyclopedia of Materials and Engineering", MIT Press, Cambridge, (1986) 915