

## 리드프레임의 산화가 Cu/EMC 계면 접착력에 미치는 영향

조 순 진 · 백 경 옥

한국과학기술원 재료공학과

### The Influence of Leadframe Oxidation on the Cu/EMC Interface Adhesion

Soon-Jin Cho and Kyung-Wook Paik

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejon 305-701

(1997년 6월 12일 받음, 1997년 7월 31일 최종수정본 받음)

**초 록** Cu/EMC 계면 접착력에 미치는 산화의 영향을 규명하기 위해 리드프레임의 저온 산화에 대하여 조사하였다. 이전의 보고와 달리, 저온에서도  $\text{Cu}_2\text{O}$  위에 CuO 산화물이 형성되어 Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}(\text{NiO})/\text{CuO}(\text{NiO})/\text{air}$ 의 산화층 구조를 나타내었다. Cu/EMC 계면 접착력은 산화가 진행됨에 따라 산화 초기에 급격히 증가하다 최대값에 이르고, 이후의 지속적인 산화로 감소하는 양상을 보였다. 접착력은 산화 온도나 리드프레임의 종류보다 산화막의 두께에 밀접한 상관 관계를 나타내었다. 최대 계면 접착력이 얻어지는 산화막의 두께는 리드프레임의 종류와 무관하게 대략 20nm 와 30nm 사이에 존재하였다. 산화 초기의 접착력 증가는 산화로 인한 EMC에 대한 젖음성의 증가와 기계적 고착 효과의 증가에 기인하였다. 리드프레임과 EMC의 파괴 표면에 대한 AES, XPS 분석으로 부터, 산화막의 두께가 얇을 때에는  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 의 계면 파괴 + EMC 자체 파괴가 복합적으로 발생함을 알 수 있었다. 반면에 과도한 산화로 낮은 접착력을 나타내는 시편은 Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$  계면의 파괴를 나타냈다.

**Abstract** Low temperature oxidation of a Cu-base leadframe has been investigated to understand the effect of leadframe oxidation on the adhesion between Cu-base leadframe (Cu) and epoxy molding compound (EMC). In contrast to previous studies, the small amount of CuO was observed next to the  $\text{Cu}_2\text{O}$ , confirming the oxide layer structure of Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}(\text{NiO})/\text{CuO}(\text{NiO})/\text{air}$ . The Cu/EMC interface adhesion strength rapidly increased with increasing oxidation time at the early stage of oxidation, and reached a maximum point, then decreased with further oxidation. The adhesion strength was closely related to oxide thickness rather than the oxidation temperature and the kinds of leadframe materials. The optimum copper oxide thickness needed to obtain the maximum adhesion strength ranged from 20 nm to 30 nm, independent of leadframe materials. The increase of surface wettability and mechanical interlocking effects due to oxidation were presumably responsible for the adhesion improvement at the initial stage of oxidation. The AES and XPS studies on the fractured surface of leadframe and EMC indicated that the adhesion failure took place partly at the  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  interface and partly by fracture of the EMC itself when the oxide film on the leadframe was thin. On the other hand, the sample with low adhesion strength due to excessive oxidation showed the adhesive failure at Cu/ $\text{Cu}_2\text{O}$  interface.

### 1. 서 론

전자패키징에 널리 사용되는 리드프레임 재료에는 구리 기초 합금들과 Alloy 42(Fe-42wt%Ni) 합금이 있다. 구리 기초 리드프레임은 Alloy 42에 비해 전기 전도도, 열 전도도가 높고 가격도 저렴하지만, 패키징 공정 중에 열에 노출되면 표면에 산화물을 쉽게 형성하는 단점이 있다. 리드프레임 표면의 구리 산화물들은 일반적으로 리드프레임과 봉지재로 사용되는 에폭시 몰딩 컴파운드(EMC, epoxy molding compound) 사이의 계면 박리를 촉진시켜, 결과적으로 패키지의 습기에 대한 저항성을 떨어뜨리는 역할을 한다고 보고 되고 있다<sup>1-3)</sup>.

그러므로 많은 이종 재료들로 구성되어 있는 패키지의 신뢰성이 확보되기 위해서는 이종 재료간의 강한 접착(adhesion)이 전제되어야 한다. 따라서 Cu/EMC 계면의

접착력을 증가시키기 위한 많은 노력이 진행되었다. 대부분의 경우 리드프레임 표면의 개질(surface modification)을 통해, Cu/EMC 계면의 접착력을 향상시키고자 하였다. 양호한 접착력을 얻기 위하여 금속 도금<sup>2,4)</sup>, 진공 증착<sup>5)</sup>, 내산화제 코팅<sup>6-8)</sup>(corrosion inhibitor coating), 이온 주입<sup>9)</sup>(ion implantation), 자외선 또는 오존 세척<sup>9)</sup>(UV/Ozone cleaning), 화학적 산화<sup>6,10-12)</sup>(chemical oxidation), 기계적인 거칠기 생성<sup>6)</sup>(mechanical roughing) 등과 같은 다양한 종류의 표면 개질이 시도되었다.

많은 연구자들은 90°C 정도에 유지되는 알칼리 용액에 리드프레임을 담구어 화학적으로 산화시키는 방법으로 계면 접착력을 증가시키고자 하였다<sup>10-12)</sup>. 그 이유는 화학적 산화가 공정이 단순하면서도 다른 접착력 향상 기구에 비해 큰 접착력 증가를 얻을 수 있기 때문이었다. 그러나 실제 반도체 조립 라인에서 일어나는 산화는 화학적 산화가 아니

라 공정 중에 수반되는 열에 의한 열산화이다. 그러나 지금까지는 주로 Cu/EMC 계면 접착력의 측정에만 치중하는 연구가 주를 이루었다<sup>2~4,13</sup>). 그래서 본 연구에서는 Cu/EMC 계면 접착력에 미치는 구리 산화물의 영향을 종합적으로 연구하기 위해 접착력 시험 뿐만 아니라, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Auger Electron Spectroscopy (AES), Scanning Electron Microscope (SEM) 등과 같은 분석 장비들을 이용하여 Cu/EMC 접착계의 파괴 현상에 대해 깊이 있는 분석을 시도하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용한 리드프레임은 (주)풍산에서 공급받은 0.254mm 두께의 PMC-102M으로, 화학 조성은 Cu-1.5Ni-0.3Si-0.03P-0.05Mg(wt%)이다. EMC는 흡습성이 강하고, 함유하고 있는 습기에 특성이 크게 좌우 되므로 펠렛 형태로 제조한 후 24시간 이내에 몰딩하는 데 사용하였다. 몰딩에 사용한 EMC는 고려화학에서 16M DRAM 칩 패키지에 사용할 목적으로 개발한 제품으로서 o-cresol novolac epoxy를 기본으로 실리카(SiO<sub>2</sub>) 충전재를 84wt% 포함하고 있다.

리드프레임 위에 형성되어 있는 산화막 두께의 측정은 coulometric reduction technique를 사용하였다<sup>14</sup>). 측정 조건은 0.1N NaOH 수용액에서, 0.2 mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도, 1cm<sup>2</sup>의 노출 면적이었다.

접착력 테스트 시편을 만들기 위해 먼저 Fig. 1(a)에 보이는 형태로 리드프레임을 준비한 후, 10% HCl 수용액에서 2분간 처리하였다. 그 후 증류수로 충분히 세척하고 압축 공기로 건조시킨 다음 오븐에서 산화시켰다. 여러 온도와 시간 조건에서 산화 처리된 리드프레임을 175°C에 유지되고 있는 몰드에 끼워 넣고, 압력 = 78 kg/cm<sup>2</sup>, 유지 시간 = 120초의 조건으로 트랜스퍼 몰딩하였다. 몰딩이 끝난 후의 시편 형상을 Fig. 1(b)에 나타내었다. 실험에 사용한 EMC는 열경화성 고분자(thermosetting polymer) 이므로 몰딩이 끝난 시편을 175°C에서 4시간 동안 오븐에서 경화시킨(curing) 다음 공냉하였다. 접착력 평가는 INSTRON static 4206 모델을 사용하여 분당 5mm의 속도로 리드프레임 양끝을 인장하는 방법으로 실시하였다. 접착력은 최대 하중을 접촉 면적으로 나눈 값들의 평균으로 하였다.

구리 기초 리드프레임 표면의 산화 상태와 파괴 표면의 특성을 조사하기 위해 XPS와 AES를 이용하였다. 사용한 XPS 장비는 Al K $\alpha$ (1486.6 eV) X-선을 사용하는 VG Scientific사의 ESCA LAB MKII였다. 그리고 측정된 결합에너지는 전하 축적 효과로 조금씩 이동할 수 있으므로 C 1s 피크(결합에너지 = 284.6 eV)로 보정하였다. 파괴 표면의 성분 분석에는 Perkin-Elmer사의 PHI 4300 Scanning Auger Microscope이 사용되었다. 스퍼터링 시간에 따른 각 원소들의 정량 분석은 탄소의 263 eV 피크, 산소의 503 eV 피크, 구리의 916 eV 피크의 길이와 빔 전압이 5 keV일 때의 상대적 민감 인자(relative sensitivity factor)를 이용하여 구하였다. 표면 형상의 관찰에는 주로

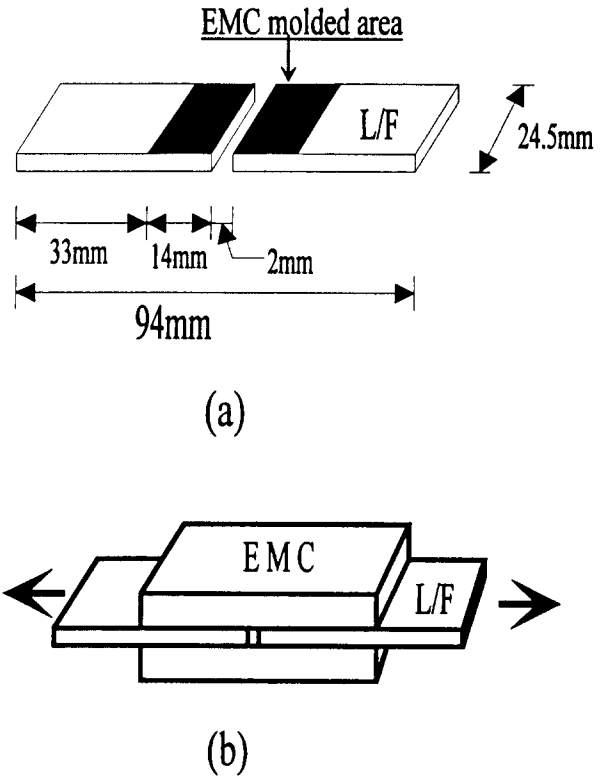


Fig. 1. Configurations of (a) punched leadframe sheet before transfer molding and (b) pull strength test specimen after transfer molding.

Philips사의 주사전자현미경(model 515)이 이용되었다. 산화층이 형성되어 있는 리드프레임의 젖음성(wettability) 평가의 한 수단으로서 접촉각(contact angle)을 측정하였다. 측정은 주사기로 0.2~0.3  $\mu$  l의 증류수를 리드프레임 표면에 떨어뜨린 후 표면과 liquid meniscus의 접선 사이의 각( $\theta$ )을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 산화층 분석

산화층의 내부 구조를 조사하기 위해, 150°C에서 5시간 산화 되어 산화막의 두께가 34nm인 시편을 대상으로 아르곤 이온 스퍼터링을 이용한 XPS 분석을 실시하였다. Fig. 2는 그 결과를 정리한 것으로 스퍼터링 시간에 따른 Cu 2p, Cu XAES Cu(L<sub>3</sub>VV), Ni 2p 피크의 변화를 보여주고 있다. 먼저 Cu 2p 피크의 스퍼터링을 전혀 하지 않은 상태, (a)를 살펴보면 산화층 표면에 CuO가 존재하고 있다. CuO가 존재하면 나타나는 shake-up satellite peak은 5분 정도 스퍼터링 하면 거의 사라지므로 CuO가 산화층의 표면에만 존재하고, 내부에는 존재하지 않음을 알 수 있다. Cu<sub>2</sub>O는 산화물 형성으로 인한 화학적 이동도 매우 작고, shake-up satellite peak도 형성하지 않기 때문에 XPS Cu 2p 피크의 변화로는 분석할 수 없다. 그러므로 X-ray induced AES peak, Cu(L<sub>3</sub>VV)를 이용하였다<sup>15</sup>). 만약 Cu가 산소와 결합하여 Cu<sub>2</sub>O로 존재하면 Cu(L<sub>3</sub>VV)는 567.5eV에서 새로운 피크를 형성하므로, Fig. 2의 Cu(L<sub>3</sub>VV) 피

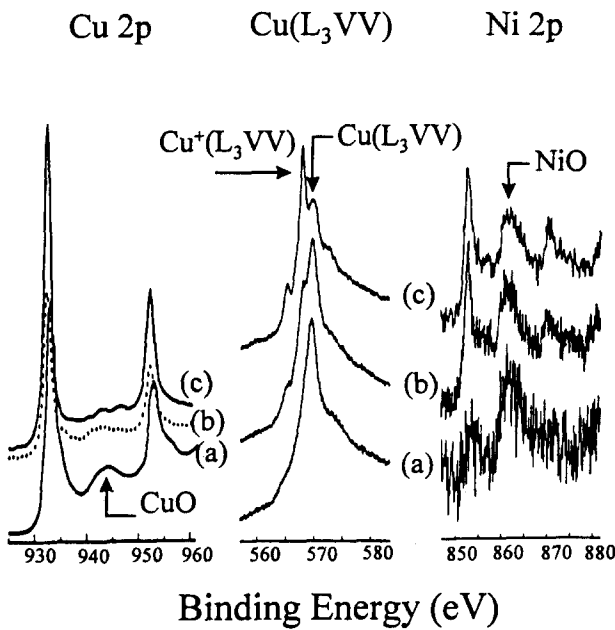


Fig. 2. Cu 2p, Ni 2p XPS spectra and Cu (L<sub>3</sub>VV) XAES spectra for the leadframe oxidized for 5 hours at 150°C; (a) as-oxidized, (b) after 5 min. sputtering, (c) after 10 min. sputtering.

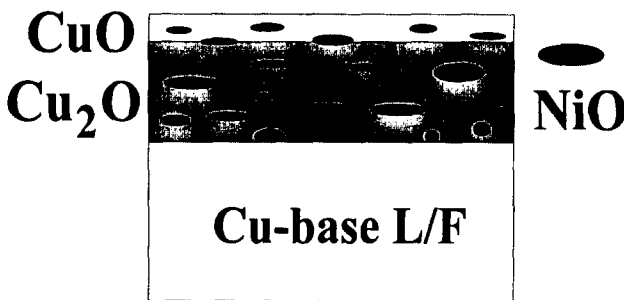


Fig. 3. Schematic diagram of oxide layer structure formed at low temperature.

크 변화는 산화층 내부는 대부분 Cu<sub>2</sub>O로 구성되어 있음을 보여 준다. 그리고 PMC-102M은 Cu 외에 Ni, Si, P, Mg 등을 소량 함유하고 있기 때문에 이들의 산화물이 형성될 가능성이 있다. 그러나 P와 Mg의 경우는 함량이 매우 작기 때문에 조사에서 제외하고 Ni와 Si 산화물의 형성만을 조사하였다. 그 결과 Si 산화물은 발견되지 않았으나, NiO는 미량이지만 관찰되었다. Fig. 2는 Ni 2p 피크의 형성이 완전하지 못하지만, 산화층의 전영역에 걸쳐 분포함을 보여 주고 있다. NiO는 구리 산화물보다 양이온 이동도(cation mobility)가 느리기 때문에 성장 속도는 느리나, 구리 산화물보다 저온 영역에서 열역학적으로 더 안정하므로 생성될 수 있다<sup>6)</sup>.

이상의 XPS 결과를 종합하면, PMC-102M 리드프레임의 저온 산화 시 형성되는 산화층 구조는 Cu/Cu<sub>2</sub>O(NiO)/CuO(NiO)/air로 나타낼 수 있으며, Fig. 3는 도식적인 산화층 구조를 보여준다.

접착력 시험

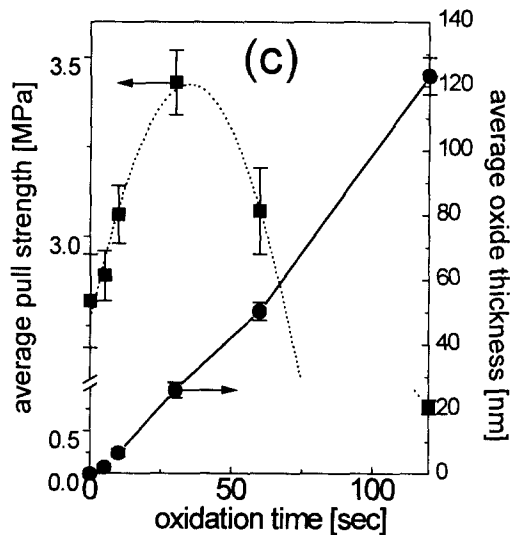
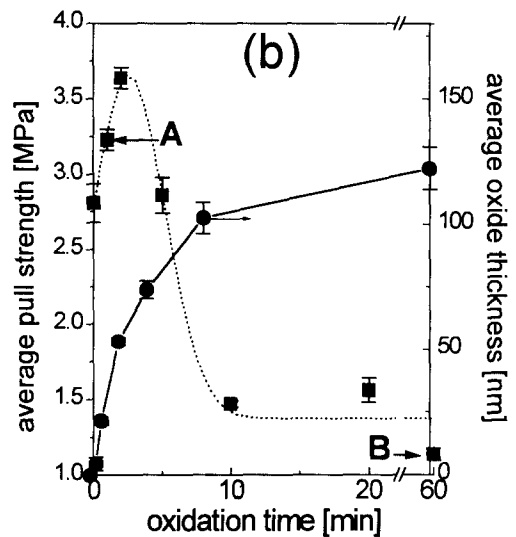
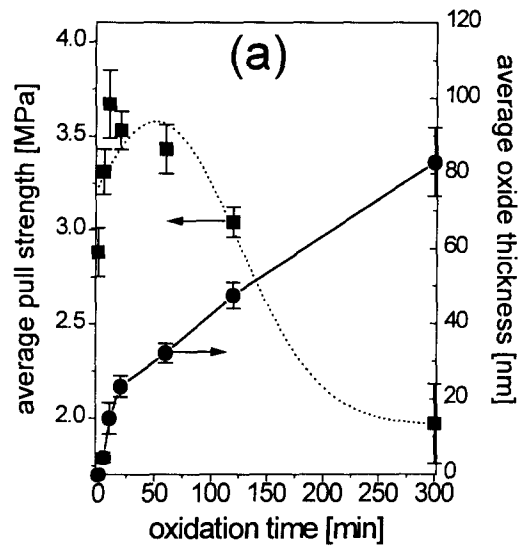


Fig. 4. The pull strength and oxide thickness change of PMC-102M with the oxidation time; (a) at 150°C, (b) at 200°C, (c) at 300°C.

Fig. 4는 각각 150°C, 200°C, 300°C에서 PMC-102M

리드프레임을 산화시키고 몰딩 후, 접착력 시험을 하여 얻은 결과이다. 산화가 진행됨에 따라 산화층이 두꺼워지고, Cu/EMC 계면 접착력은 초기에 급격히 증가하다 최대값을 보인 후, 다시 감소하는 양상을 보이고 있다. Yoshioka<sup>2)</sup>, Kim<sup>3)</sup> 등은 리드프레임에 존재하는 구리 산화물은 계면 접착력을 해친다고 보고하였다. 그런데 본 연구의 결과는 산화물의 존재가 반드시 계면 접착력에 해롭게 작용하지는 않으며, 약간의 산화는 오히려 계면 접착력을 향상시킬 수 있음을 보여준다. Kim과 Yoshioka가 위와 같은 결과를 얻은 것은 그들은 리드프레임 표면에 생긴 구리 산화물의 정확한 두께와 파괴 분석 등에 대한 연구를 병행하지 않았기 때문이다. 그러므로 그들의 실험 범위가 이미 본 연구 결과에서 나타난 최대값 이후에서만 이루어졌을 가능성이 높다. 산화물의 형성으로 계면 접착력이 증가하는 구간은 산화 초기에 국한되므로 위와 같은 추론은 매우 타당하다.

Fig. 5(a)는 산화막 두께와 계면 접착력 사이의 상관 관계를 조사하기 위해 앞서 나온 Fig. 4(a), (b), (c)를 재구성하여 접착력을 산화막 두께의 함수로 나타낸 것이다.

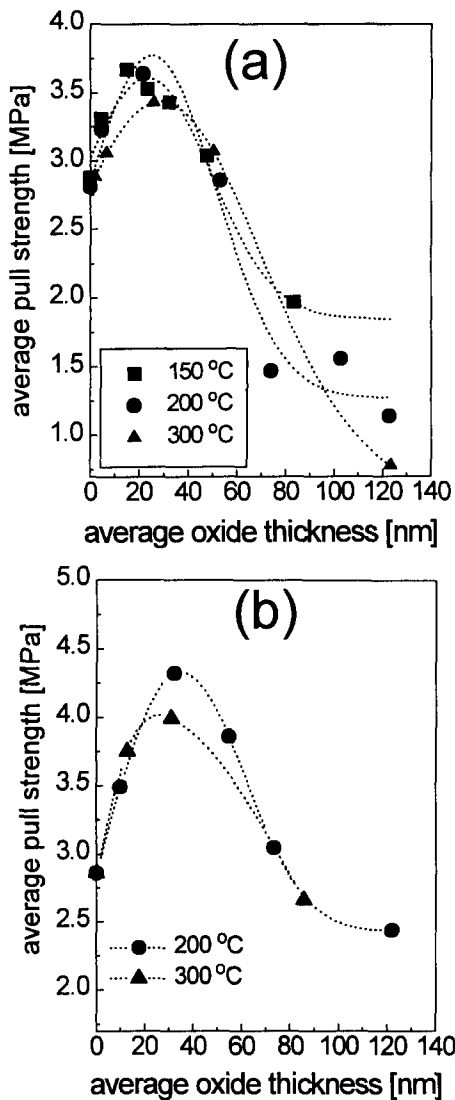


Fig. 5. Pull strength versus oxide thickness for the oxidized leadframes; (a) PMC-102M, (b) C194.

150°C에서 산화 열처리한 경우는 25nm에서, 200°C의 경우는 21nm에서, 300°C의 경우는 29nm에서 최대 접착력을 나타내고 있다. Fig. 5(b)는 200°C, 300°C에서 산화된 C194 리드프레임의 산화막 두께와 Cu/EMC 계면 접착력 사이의 상관 관계를 보여 준다. PMC-102M의 경우와 마찬가지로 산화 초기에는 급격한 접착력 증가가 관찰되었다. 최대 접착력이 얻어지는 산화막 두께는 200°C에서 산화된 경우는 31nm, 300°C에서 산화된 경우는 30nm였다. 이상의 결과는 Cu/EMC 사이의 계면 접착력이 산화막의 두께에 깊이 의존하며, 산화 온도와 리드프레임의 종류에 상관없이 대략 20nm~30nm의 산화막 두께에서 최대값을 나타냄을 보여준다.

Chong<sup>1)</sup>은 200°C~280°C 사이에서 산화된 구리 기초 리드프레임과 EMC와의 계면 접착력을 측정하고, 접착력이 최대가 되는 산화 처리 조건이 존재한다고 보고하였다. 그러나 Chong은 산화 초기에 접착력이 증가하는 현상에 대해서는 아무런 설명을 하지 않았다. Ohsuga<sup>4)</sup>도 산화물의 형성으로 Cu/EMC 계면 접착력이 산화막의 두께가 20nm일 때 최대값을 보이는 결과를 얻었으나, 역시 접착력 증가 기구는 제시하지 못했다.

파괴 분석(Failure Analysis)

Fig. 5에서와 같은 산화막 두께에 따른 접착력 변화를 설명하기 위해 먼저 파괴 표면 조사를 통한 파괴 모드(failure mode) 분석을 하였다. 파괴 분석을 통해 각 시편의 파괴가 발생한 위치를 알게 되면, 이로부터 산화물 두께에 따른 접착력의 변화를 설명할 수 있다. 파괴 분석은 200°C에서 산화 열처리된 두개의 PMC-102M 시편에 대해서 실시하였다.(Fig. 4(b) 참조)

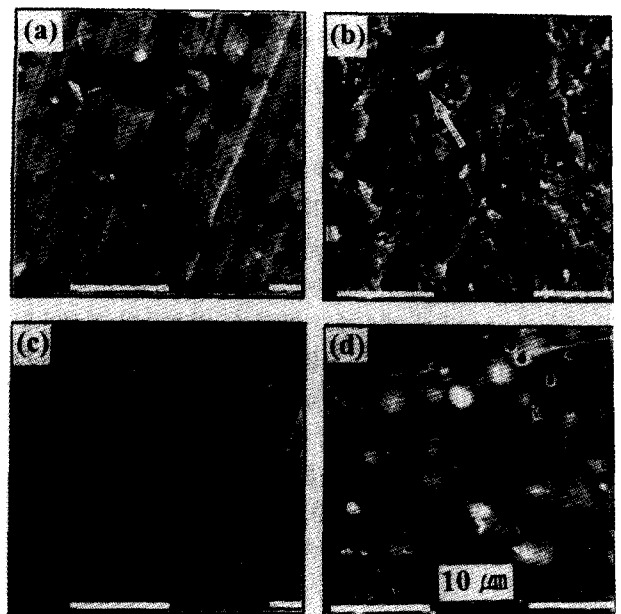


Fig. 6. SEM micrographs of the mechanically separated surface of sample A; (a) leadframe surface, (b) EMC surface corresponding to (a), (c) the other part of leadframe surface, (d) EMC surface corresponding to (c).

Sample A

먼저 리드프레임의 산화가 계면 접착력 증가에 기여하고 있는 시편, A의 파괴 후 리드프레임 표면과 EMC 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이 Fig. 6이다. (a)와 (c)는 리드프레임 표면이고, (b)와 (d)는 EMC 표면이다. 그리고 pull-out test로 분리되기 전에 (a)와 (b), (c)와 (d)는 서로 맞붙어 있었던 지역이다. 리드프레임 표면을 찍은 사진 Fig. 6(a)와 (c)를 보면 서로 다른 두가지 형태의 파괴가 일어났음을 알 수 있다. Fig. 6(a)의 리드프레임 표면에서는 EMC 쪽에서 왔을 것으로 보이는 검은색의 덩어리진 입자들이(globular particles) 많이 관찰되고 있다. Fig. 6(a)에 맞붙어 있었던 EMC 표면, 즉 Fig. 6(b)를 보면 EMC 표면이 전단 응력에 의해 심하게 찢긴 흔적을 발견할 수 있다(화살표 지역 참조). Fig. 6(a)에 보이는 검은 입자들에 대해 AES 분석을 실시한 결과, 60at % 이상의 탄소가 검출되었다. 그러므로 Fig. 6(a)의 탄소는 EMC로부터 온 탄소이며, 따라서 이 지역은 EMC 내에서의 파괴가 일어났음을 보여 준다. 이 결과는 산화물에 대한 EMC의 접착성이 매우 뛰어난을 의미한다.

산화 초기에는 산화막의 두께가 매우 얇기 때문에 Fig. 6(c), 6(d)와 같은 지역의 경우는 파괴가 Cu/Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O/CuO, CuO/EMC 중 어느 계면에서 일어났는 지 주사전자현미경이나 AES 분석만으로는 알 수가 없다. 그래서 파괴 표면을 XPS로 조사하였다. Fig. 7(a)는 Fig. 6(c)의 리드프레임 표면을 XPS로 조사한 것이다. 파괴전에는 리드프레임 표면이 Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO의 산화층 구조를 가지고 있으므로 Cu 2p<sup>1/2</sup>와 2p<sup>3/2</sup> 사이에 shake-up satellite peak

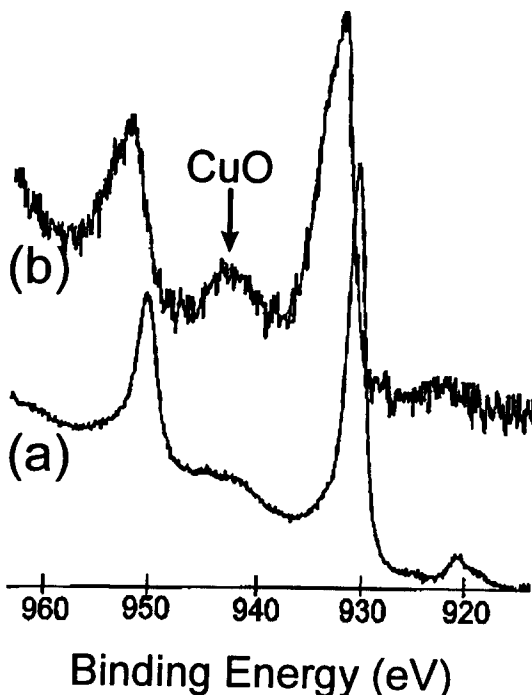


Fig. 7. XPS narrow scans around the Cu 2p region for the separated surface of the sample A; (a) leadframe surface, (b) EMC surface.

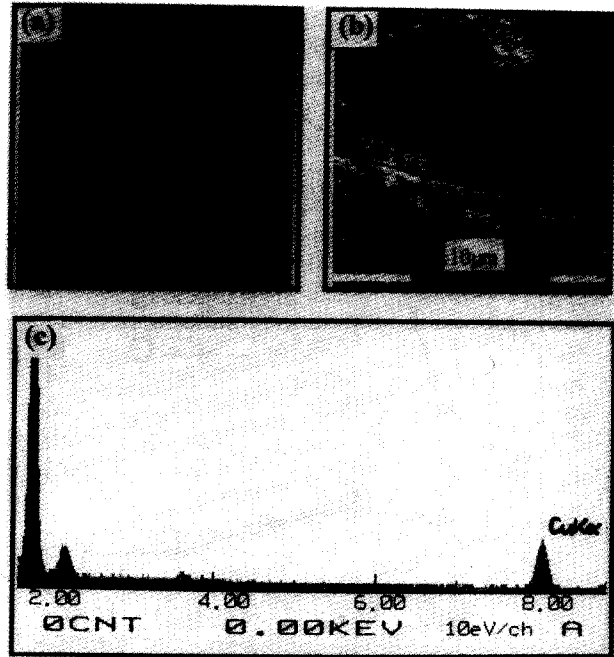


Fig. 8. SEM images of the mechanically separated surface and energy dispersive analysis of the EMC surface of the sample B; (a) image of leadframe surface, (b) image of EMC surface, (c) EDS spectra of EMC surface.

이 존재하였으나, 접착력 시험 후의 리드프레임에는 그 피크가 나타나지 않고 있다. 이는 리드프레임 표면의 CuO층이 떨어져 나갔다는 것을 의미하므로, 이 CuO층은 EMC 표면에서 발견되어야 한다. EMC 표면을 조사한 Fig. 7(b)의 XPS 결과를 보면 shake-up satellite peak이 나타나고 있으며, 이는 리드프레임 표면에서 떨어져 나온 CuO가 EMC 표면에 존재하기 때문에 생기는 것이다.

EMC 자체 파괴가 일어나는 이유는 EMC가 구리 산화물에 대해 접착력이 매우 뛰어나고, 산화 초기이기 때문에 산화막 두께가 얇아 EMC의 파괴 강도가 EMC/CuO 접착 강도 또는 산화물 파괴 강도(oxide fracture strength) 보다 낮기 때문이다. 그리고 산화 초기에 Cu<sub>2</sub>O/CuO 계면 접착력이 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면 접착력보다 낮은 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. Cu<sub>2</sub>O는 구리 기관에 대해 정합을 잘 유지하면서 일정한 방향 관계를 가지고 성장하기 때문에, Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면 접착력은 높을 것이라고 추론할 수 있다<sup>17)</sup>. 이와 반면에 CuO는 monoclinic 결정 구조를 가지고 있고 FCC 결정 구조를 가진 Cu<sub>2</sub>O를 기관으로 하여 성장하기 때문에 에피 성장을 하기 힘들고, 따라서 Cu<sub>2</sub>O/CuO 계면 접착력은 Cu/Cu<sub>2</sub>O에 비해 떨어지리라 생각된다.

이상의 XPS 표면 분석 결과로 시편 A의 파괴 모드는 EMC 자체 파괴 + Cu<sub>2</sub>O/CuO 계면 파괴의 복합적 양상을 가지고 있음을 알 수 있다.

Sample B

과도한 산화로 접착력이 1.14 MPa로 낮은 값을 보이는 시편 B의 리드프레임과 EMC의 파괴 표면이 Fig. 8에 나와 있다. 리드프레임의 파괴 표면을 보면 물딩하기 전의 산

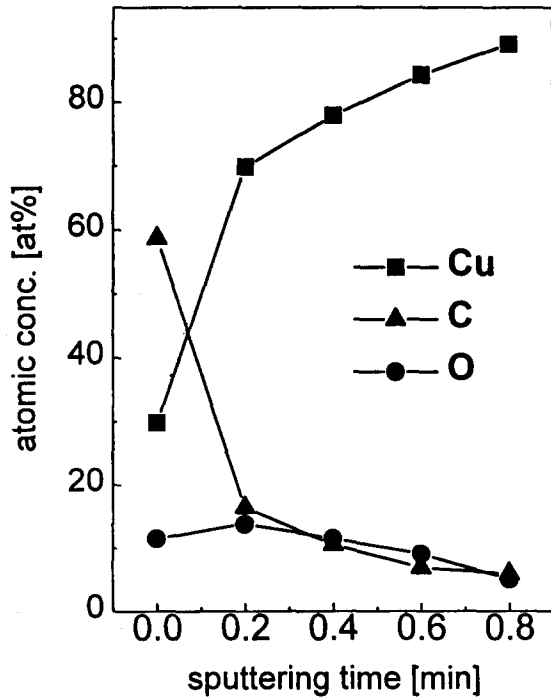


Fig. 9. AES depth profile of the leadframe surface of the sample B.

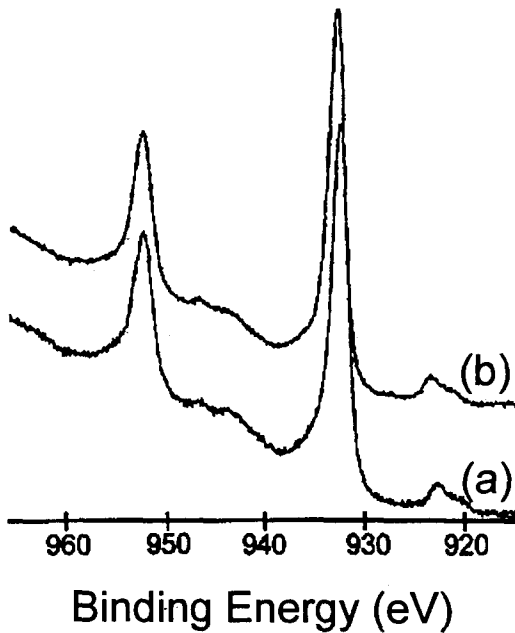


Fig. 10. XPS narrow scans around the Cu 2p region for the separated surface of the sample B; (a) leadframe surface. (b) EMC surface.

화된 표면의 형상과 유사함을 알 수 있다. Fig. 8(c)는 EMC의 파괴 표면을 SEM의 EDS를 이용하여 성분 분석한 결과로 많은 양의 구리가 존재함을 보여 준다. 리드프레임 파괴 표면을 AES 조사한 결과가 Fig. 9이다. 이 시편은 200°C에서 5시간 산화 열처리를 행한 시편이므로 몰딩하기 전에 리드프레임 표면은 두꺼운 산화층으로 덮여 있었다. 그런데 접착력 시험 후의 리드프레임 표면의 AES depth profile 결과는 표면에 구리 산화물이 거의 존재하지

### Failure Locus

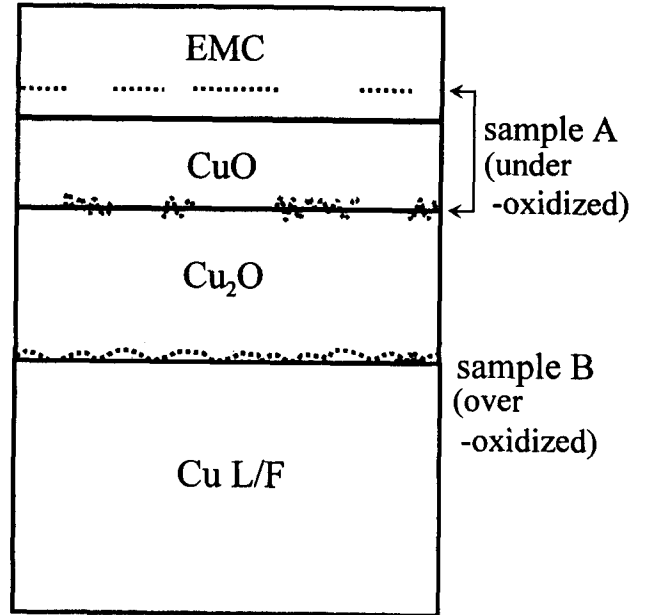


Fig. 11. Schematic diagrams describing the failure locus of the Cu/EMC adhesion system.

않음을 보여 주고 있다. 이상의 SEM EDS와 AES 분석 결과로부터 시편 B의 파괴는 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면 근처일 것으로 짐작된다. 위 결론은 파괴 표면을 XPS로 조사하면 더욱 확실해진다. Fig. 10은 리드프레임(a)과 EMC(b)의 파괴 표면을 XPS로 조사한 것이다. Fig. 10(a), (b) 모두에서 CuO에 의한 shake-up satellit peak이 전혀 관찰되지 않는다. 이 XPS 결과는 시편 B의 파괴는 CuO와 전혀 관련이 없음을 의미한다. 따라서 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면 파괴라고 보는 것이 타당하다.

최대 계면 접착력을 보이는 지점을 지난 후부터 차차 파괴 모드가 Cu/Cu<sub>2</sub>O의 계면 파괴로 바뀌는 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 구리 산화물의 성장은 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면에서 생성된 구리 이온이 CuO/air 계면으로 확산하고, 공공(vacancy)은 그 반대 방향으로, 즉 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면으로 이동한다<sup>18)</sup>. 이 공공들은 산화가 진행되면서 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면 근처에서 결합하여 미세 기공(micro void)을 만든다. Chong<sup>13)</sup>은 산화가 진행되면서 Cu/oxide 계면에 형성되는 미세 기공들을 직접 관찰하고 이것들로 인해 산화층이 두꺼워지면 Cu/oxide 계면이 취약해진다고 하였다.

시편 A, B의 파괴 분석 결과를 종합하여 파괴 경로(failure locus)를 도식적으로 Fig. 11에 나타내었다.

#### 리드프레임의 산화와 Cu/EMC 계면 접착력

파괴 분석으로부터 산화막이 두꺼워지면 차차 파괴 경로가 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면으로 바뀌면서 접착력이 떨어짐을 알 수 있다. 그러나 파괴 분석만으로는 산화 초기에 산화막이 두꺼워짐에도 불구하고 접착력이 증가하는 현상은 설명하기 어렵다.

Table 1. Contact angles between the distilled water droplet and leadframe sheet oxidized at 150°C, 200°C and 300°C.

	Contact Angles(°)					
	150°C		200°C		300°C	
5min.	82	1min.	90	5sec.	90	
10min.	76	2min.	75	10sec.	88	
20min.	69	5min.	60	1min.	81	
1hr.	67	10min.	51	2min.	66	
5hrs.	70					

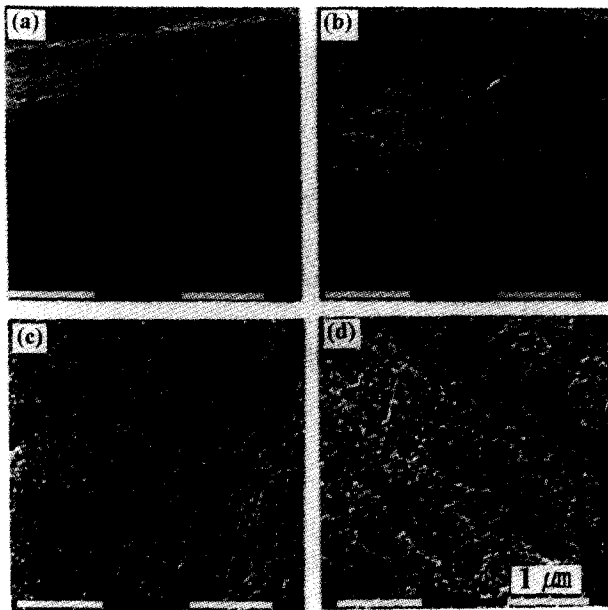


Fig. 12. SEM images of the oxidized C194 leadframe surface at 150°C; (a) for 5 min, (b) for 20 min, (c) for 1 hrs, (d) for 5 hrs.

리드프레임 표면의 구리 산화물이 Cu/EMC 계면 접촉력을 향상시키는 현상은 접촉 이론의 관점에서 볼 때, 크게 기계적 고착 이론(mechanical interlocking theory)과 흡착 이론(adsorption theory)으로 다음과 같이 설명할 수 있다<sup>19)</sup>. 첫째는 산화물이 없는 순수 구리 표면 보다 Cu<sub>2</sub>O, CuO와 같은 산화물이 존재하는 표면이 EMC와의 접촉성이 더 좋다는 가정이다. 이 가정의 타당성을 알아보기 위해 리드프레임의 산화가 접촉각(contact angle)에 미치는 영향을 조사하였다. 접촉각 측정에 EMC를 사용하지 않고 물을 대신 사용한 이유는 금속/고분자 계의 접촉 모델에서 알 수 있는 바와 같이, 물과 o-cresol novolac epoxy 모두 극성의 -OH 결합을 가지고 있어 유사한 화학적 역할을 할 수 있기 때문이다<sup>2)</sup>. Table 1은 150°C, 200°C, 300°C에서 산화 열처리된 리드프레임들의 산화 시간에 따른 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. 온도와 상관 없이 리드프레임의 산화로 초기에 접촉각이 급격히 낮아지다가 차츰 감소 속도가 줄어드는 경향을 보이고 있다. 접촉각이 작아진다는 것은 리드프레임 위로 용융된 EMC가 잘 퍼지는 성질이 높아짐

을 의미한다. 그러므로 물과의 낮은 접촉각은 높은 계면 접촉력을 의미한다.

두번째는 리드프레임 표면에 형성되는 산화물이 표면 거칠기를 증가시키기 때문에 접촉력이 증가한다는 기계적 고착 이론이다. 이 접촉 이론의 핵심은 두 접촉면이 매끈한 것 보다는 물리적으로 거칠기를 가지면 두 계면이 서로 맞물려 기계적으로 고착되어 접촉력 향상을 기대할 수 있다는 것이다. Fig. 12는 150°C에서 산화가 진행되면서 C194 리드프레임의 표면 형상이 어떻게 변하느냐를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 산화가 진행되면서 표면 거칠기가 증가함을 알 수 있다. 표면 거칠기가 증가하면 기계적인 고착 효과에 의한 접촉력의 증가 외에도 Cu/EMC 간의 접촉 면적이 넓어지므로 이에 기인한 접촉력의 증가도 기대할 수 있다.

Table 1의 접촉각 데이터와 Fig. 12의 현미경 사진에서 알 수 있듯이, 산화가 진행됨에 따라 접촉각이 계속 낮아지고 리드프레임의 표면 거칠기는 증가함에도 불구하고, 지속적으로 접촉력이 증가하지 않는 이유는 이 구간에서의 파괴가 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면 파괴에 의해 좌우되어 버리기 때문이다. 다시 말해 이 구간에서도 CuO/EMC 사이의 계면 접촉력은 계속 높을 수 있지만, 먼저 Cu/Cu<sub>2</sub>O의 계면 파괴가 일어나서 CuO/EMC 계면의 파괴 강도를 측정할 수 없기 때문에 실제로 측정되는 접촉력은 낮아지는 것이다.

#### 4. 결 론

Cu/EMC 계면 접촉력은 모든 산화 온도에서 산화 시간이 증가함에 따라 산화 초기에는 급격히 증가하다 최대값에 도달한 후, 다시 감소하는 양상을 나타내었다. 계면 접촉력은 주로 산화막의 두께와 밀접한 관계를 보였으며, 산화 온도와 리드프레임의 종류와는 별다른 상관 관계를 보이지 않았다. Cu/EMC 계면 접촉력이 최대에 이르는 적절한 구리 산화물의 두께는 C194와 PMC-102M 리드프레임 모두에서 20~30nm 근처에 존재하였으며, 산화물의 두께가 대략 60 nm를 넘으면 전혀 산화 처리를 받지 않은 경우보다 접촉력이 떨어졌다. 산화 초기에 Cu/EMC 계면 접촉력이 향상되는 이유는 산화물의 형성으로 EMC에 대한 젖음성 증가 효과와 기계적 고착 효과가 발생하였기 때문이다.

리드프레임 표면에 형성된 산화막의 두께가 얇은 산화 초기에는 Cu/EMC 접촉계의 파괴가 EMC의 자체 파괴와 Cu<sub>2</sub>O/CuO 계면 파괴의 복합적 모드로 진행되었다. 특히 본 연구에서 XPS 분석을 통해 처음으로 Cu<sub>2</sub>O/CuO 계면 파괴를 관찰하였으며, 파괴 강도가 높은 EMC가 사용될 경우에 산화 초기에 주로 관찰되는 파괴 모드로 작용할 가능성이 크다. 한편 과도한 산화로 낮은 계면 접촉력을 나타내는 시편은 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면 파괴를 나타냈다. 왜냐하면 산화가 진행될 수록, Cu<sup>+</sup> 이온과 반대 방향으로 움직이는 공공들이 Cu/Cu<sub>2</sub>O 계면에 축적되어 이 계면의 강도를 약화시키기 때문이다.

## 참고 문헌

1. I. Fukuzawa, S. Ishiguro and S. Nanbu, Proc. of 23<sup>rd</sup> IEEE International Reliability Physics Symposium, 192 (1985).
2. O. Yoshioka, N. Okabe, S. Nagayama and R. Yamagishi, Proc. of 39<sup>th</sup> Electronic Components Technol. Conf., 464 (1989).
3. S. Kim, IEEE Trans. on Components, Hybrids, and Manufac. Technol., **14**, 809 (1991).
4. H. Ohsuga, H. Suzuki, T. Aihara and T. Hamano, Proc. of 44<sup>th</sup> Electronic Components Technol. Conf., 141 (1994).
5. S.I. Asai, T. Ando and M. Tobita, J. Adhesion Sci. Technol., **10**, 1 (1996).
6. B.J. Love and P.F. Packman, J. Adhesion, **40**, 139 (1993).
7. S. Yoshida and H. Ishida, J. Adhesion, **16**, 217 (1984).
8. H. Ishida and K. Kelly, J. Adhesion, **36**, 177 (1991).
9. S. H. Ahn, H. G. Yoon and S. Y. Oh, Proc. of the 1995 Int. Symposium on Microelectronics, 7 (1995).
10. K. Bright and B. W. Malpass, Eur. Polym. J., **4**, 431 (1968).
11. T. A. Tam and R. D. Robinson, Plating and Surface Finishing, **73**, 74 (1986).
12. D. E. Packham, K. Bright and B. W. Malpass, J. Adhesion, **10**, 177 (1979).
13. C. T. Chong, A. Leslie, L. T. Beng and C. Lee, Proc. of 45<sup>th</sup> Electronic Components Technol. Conf., 463 (1995).
14. U. R. Evans and H. A. Miley, Nature, **139**, 283 (1937).
15. M. S. Hegde, T. S. Sampath Kumar and R. M. Mallya, Appl. Surface Sci., **17**, 97 (1983).
16. C. Wagner and K. Grunewald, Z. Physik. Chem. B, **40**, 455 (1938).
17. K. R. Lawless and A. T. Gwathmey, Acta Metall., **4**, 153 (1956).
18. G. J. Yurek, J. P. Hirth, and R. A. Rapp, Oxidation of Metals, **8**, 265 (1974).
19. A. J. Kinloch, J. of Materials Science, **15**, 2141 (1980).