

Polyimide/SiO₂ 접합체에서 잔류굽힘응력에 미치는 Coupling Agent 두께의 영향

공도일* · 박찬언** · 홍승택*** · 양훈철*** · 김기태****
(1998년 8월 11일 접수)

Thickness Effects of Coupling Agent on Residual Bending Stress in Polyimide/SiO₂ Joints

DoIl Kong, ChanEon Park, SeungTaek Hong, HoonChul Yang and KiTae Kim

Key Words : Coupling Agent(결합제), Electronic Packaging(반도체 패키징), FEM(유한요소해석), Residual Bending Stress(잔류굽힘응력), Thickness Effect(두께효과)

Abstract

Thickness effects of coupling agent on residual bending stress were investigated in polyimide/SiO₂ joints during thermal cycling. Thickness and peel strength of γ -APS coupling agent were measured and correlated with solution concentration and residual bending stress. The variation of residual bending stress with temperature was also measured for various thicknesses of the coupling agent. Finite element results were compared with experimental data for residual bending stress in polyimide/SiO₂ joints.

1. 서론

최근의 반도체 칩은 가능한 한 작은 크기에서 고성능과 다기능성을 발휘하기 위해 칩의 다층화가 이루어지고 있으므로 생산과정이나 작동환경 중의 열이나 수분침투와 같은 요인에 의해 층과 층 사이의 박리(delamination), 또는 수분의 증발로 인해 발생하는 팝콘(popcorn)현상이 계면의 균열을 일으키며, 또한 물질간의 열적 성질의 차이로 인해 발생하는 응력이 계면에 집중되어 층간의 파괴를 유도하므로 이러한 파괴요인에 대해서 안정한 칩을 개발하는 것이 반도체 칩의 신뢰도를 증가시키기 위한 주요 연구 과제이다.^(1,2)

기존의 반도체 칩의 봉지재로서 사용되던 세라믹 소재들은 뛰어난 탄성률에도 불구하고 상대적으로 취성이 강하여 쉽게 파괴가 일어나며 또한

유전율이 높아 칩의 봉지재로서는 적합하지 않다. 따라서 최근에는 봉지재, 완충층(buffer layer), 절연층(insulating layer) 등이 고분자 소재로 대체되고 있다.^(3,4) 그러나 고분자 소재는 유전율이 낮고, 가공성이 좋은 장점을 갖고 있지만 수분의 침투에 약하고, 타소재와의 열팽창 차이(thermal mismatch)가 크기 때문에 계면에 걸리는 응력이 커지는 단점을 동시에 안고 있다.

이러한 약점을 극복하고 타소재와의 계면 접착력을 증가시키면서 접착력을 유지시키기 위해 세라믹 소재나 고분자 소재의 표면을 플라즈마 또는 이온 빔을 이용하여 에칭 시키면서, 표면 반응기를 생성시켜 기계적인 접착력과 안정한 공유결합을 유도하든지,⁽⁵⁾ 고분자의 주쇄나 곁사슬에 세라믹이나 금속과 반응할 수 있는 관능기를 달거나,⁽⁶⁾ 또는 실란계열의 결합제를 이용하여 세라믹이나 고분자 또는 금속과 고분자간의 접착력을 증진시키는 등의 방법이 연구되고 있다.⁽⁷⁾

이종재료의 접합시 재료들간의 열팽창계수의 차이는 사용온도에서 접합체내에 잔류굽힘응력을 발생시키며 접촉계면 사이의 결합력을 저하시키는

* 포항공과대학교 대학원 화학공학과

** 포항공과대학교 화학공학과, 포항공과대학교 고분자 연구소

*** 포항공과대학교 대학원 기계공학과

**** 회원, 포항공과대학교 기계공학과

요인이 되고 있으며, 이러한 잔류굽힘응력을 줄일 수 있는 효과적인 방법에 대한 연구가 필요하다. Krishna 등⁽⁸⁾은 PMDA-ODA PI (PyroMellitic DiAnhydride - OxyDiAnilic) - 실리콘 기저층(silicon substrate) 조합에 대한 열적 사이클링(thermal cycling) 및 습기 영향에 따른 잔류굽힘응력에 대한 유한요소해석을 수행하였다. 또한, Krishna 등⁽⁸⁾은 폴리머 재질의 PMDA-ODA PI 에 대한 점탄성 거동의 해석을 위해 작용응력이 30 MPa 이하인 경우 Harper 와 Sura⁽⁹⁾가 실험을 통해 얻은 멱수법칙 형태의 크리프 컴플라이언스(creep compliance) 식을 사용하여 잔류굽힘응력이 대략 20 MPa 정도이며 경과시간에 따라 점차 이완됨을 보였다.

Rec 등⁽¹⁰⁾은 $40 \times 10^{-6} / ^\circ C$ 정도의 열팽창계수를 갖는 PMDA-ODA PI 를 실리콘 기저층에 회전코팅 (spin coating)을 한 뒤 PMDA-ODA PI 의 이미드 (imide)화를 위해 열적 사이클링을 거친 경우에 약 30~40 MPa 정도의 잔류굽힘응력이 발생함을 보였다.

최근까지 문헌에는 단지 폴리머 재질과 강성 기저층의 경계면에서 발생하는 잔류굽힘응력에 대한 연구만을 주로 수행하였으며 실제적으로 가장 빈번한 파손이 일어나는 폴리머 재질과 강성 기저층 사이의 수 나노 미터(nm) 단위의 접합층은 고려하지 않았다.

본 논문에서는 현재까지 문헌에서 연구된 폴리머-실리콘 기저층의 두 가지 재료의 조합뿐 아니라 폴리머 재질의 PMDA-ODA PI 와 실리콘 기저층 및 두 재료의 접착제로서 여러 두께의 γ -APS 를 사용한 PMDA-ODA PI - γ -APS - 실리콘 기저층 조합(P- γ -Si)의 열적 사이클링에 따른 잔류굽힘응력을 실험적으로 측정하고, 유한요소해석의 결과와 비교하였다. 또한 γ -APS 의 두께와 접착력을 측정하여 γ -APS 용액의 농도와 잔류응력과의 상관관계를 조사하였다. 끝으로, P- γ -Si 접합체내의 굽힘응력의 분포를 유한요소해석을 통하여 구하였다.

2. 해석

2.1 점탄성거동

점탄성거동의 해석은 크게 시간영역해석(time domain analysis)과 주파수영역해석(frequency domain analysis) 으로 나눌 수 있다.⁽¹¹⁾ 주파수영역해석은 정상상태의 조화진동거동을 보이는 점탄성재료의 해석에 사용되며, 시간영역해석은 이완계수 또는 크리프 실험계수의 프로니 수열로 정의되는 재료

에 대한 해석시 사용된다. 본 논문에서는 시간영역해석을 적용하여 프로니 수열 형태로 유도한 크리프 컴플라이언스식을 이용하였다.

일축응력상태 하에서 점탄성거동을 나타내는 재료의 경우 변형률과 응력의 관계는 다음과 같이 나타낼 수 있다.⁽¹²⁾

$$\frac{\epsilon}{\sigma} = J(t) \quad (1)$$

여기서 $J(t)$ 는 크리프 컴플라이언스를 나타내며 일정시간 동안 응력을 일정하게 유지하는 크리프 실험의 경우 변형률은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\epsilon = J_0 + \Delta J(t)\sigma \quad (2)$$

여기서 $J_0 = J(0)$ 는 크리프 컴플라이언스의 초기 값을 나타내며, $\Delta J(t) (= J(t) - J(0))$ 는 순간 크리프 컴플라이언스를 나타낸다. 볼츠만의 중첩원리를 적용하면 식 (2)를 다음과 같이 쓸 수 있다.⁽¹³⁾

$$\epsilon = J_0 \sigma + \int_0^t \Delta J(t - \tau) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \quad (3)$$

여기서 $\sigma(t) = \sigma H(t)$ 이며 $H(t)$ 는 Heaviside 함수로 다음과 같다.

$$H(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t < 0 \\ 1 & \text{if } t > 0 \end{cases} \quad (4)$$

한편, 크리프 컴플라이언스는 다음과 같은 형태로 나타낼 수 있다.

$$\Delta J(t) = J(t) - J_0 = \sum_{i=1}^N J_i (1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}}) \quad (5)$$

식 (3)에 Leibnitz 법칙을 적용하고 식 (5)를 이용하면 크리프 변형률속도는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{\epsilon} = \int_0^t \left(\sum_{i=1}^N \frac{J_i}{\tau_i} e^{-\frac{(t-\tau_i)}{\tau_i}} \right) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \quad (6)$$

2.2 잔류굽힘응력

잔류굽힘응력을 측정하는 방법에는 레이저를 이용하여 곡률반경을 측정함으로써 잔류굽힘응력을 계산하는 레이저 투과법⁽¹⁴⁾과 X-ray 를 이용하는 $\sin^2\phi$ 법⁽¹⁵⁾이 있으며, 본 논문에서는 레이저 투

과법을 이용하여 계면에 걸리는 잔류굽힘응력을 측정하였다.

Fig. 1은 레이저 투과법에 의한 잔류굽힘응력의 측정장치에 대한 개략도를 나타낸다. 여기서 L 은 레이저 측정점 사이의 폭, θ 는 레이저 광선의 반사각을 나타낸다. 레이저 투과법에 의한 잔류굽힘응력의 측정방법은 PMDA-ODA PI 박막, γ -APS 및 실리콘 기저층 조합의 기준점에 대한 처짐량을 측정하여 이로부터 곡률반경을 계산하여 잔류굽힘응력을 얻을 수 있다. 곡률반경에 대해 Jaccodine과 Schlegel⁽¹⁶⁾은 Fig. 2에서와 같이 풍선 기하학(Balloon Geometry)을 이용하여 다음과 같은 곡률반경의 식을 유도하였다.

$$R_f = \frac{L}{4} \left(\frac{L}{2h} + \frac{2h}{L} \right) = \frac{L}{2 \sin \alpha} \cong \frac{L}{2\alpha} \quad (7)$$

여기서 R_f 는 곡률반경, h 는 곡선 중심으로부터의 처짐량을 각각 나타낸다. 곡률반경의 식 (7)을 Stoney⁽¹⁷⁾가 구한 다음의 식 (8)에 대입하면 잔류굽힘응력을 계산할 수 있다.

$$\sigma_t = \frac{E_s t_s^2}{6t_f (1-\nu_s)} \left(\frac{1}{R_f} - \frac{1}{R_\infty} \right) \quad (8)$$

여기서 σ_t , E_s , t_s , ν_s 는 각각 계면에 걸리는 잔류굽힘응력, 실리콘 기저층의 탄성계수, 두께, Poisson의 비이며 t_f 는 박막의 두께이며, R_∞ 는 열적 사이클링을 거치지 않은 상태에서 박막의 곡률반경이다. 따라서, 식 (8)을 이용하여 실험에서 구한 곡률반경으로부터 잔류굽힘응력을 구하였다.

2.3 유한요소해석

실란 결합체의 코팅두께에 따른 접착력과 잔류굽힘응력의 크기를 측정하였고, 이 둘 사이의 상관관계를 살펴보았으며, 접합체에 발생하는 잔류굽힘응력을 유한요소해석으로 계산하여 실험치와 비교했다.

본 논문에서는 P- γ -Si 접합체내의 잔류굽힘응력의 해석을 위해 ABAQUS⁽¹¹⁾를 이용하여 유한요소해석을 수행하였다. Fig. 3은 P- γ -Si 접합체의 잔류굽힘응력을 구하기 위한 유한요소해석에 사용된

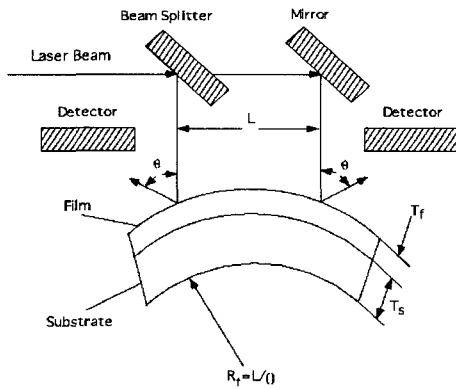


Fig. 1 A schematic diagram of a thin film stress analyzer.

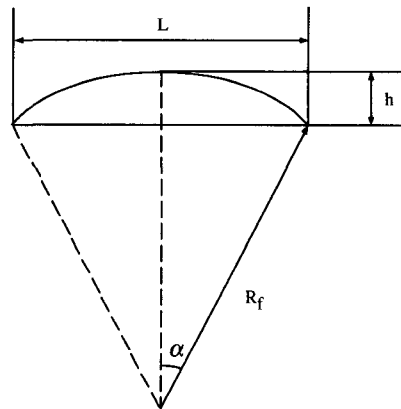


Fig. 2 Balloon geometry for curvature.

Table 1 Material properties in PMDA-ODA PI/ γ -APS/SiO₂ joints and its dimension.

	PMDA-ODA PI	γ -APS	Silicon wafer
Young's modulus, GPa	3.12-4.84 $\times 10^{-3}$ T(°C)	Fig. 6	106.8
Poisson's ratio	0.33	0.375	0.42
Thermal expansion coefficient, 10 ⁻⁶ /°C	27.05+0.065T(°C)	15.77+0.6383T(°C)	2.846+2.440 $\times 10^{-3}$ T(°C)
Thickness, μ m	12	Fig. 7	380
Radius, mm	38.1	38.1	38.1

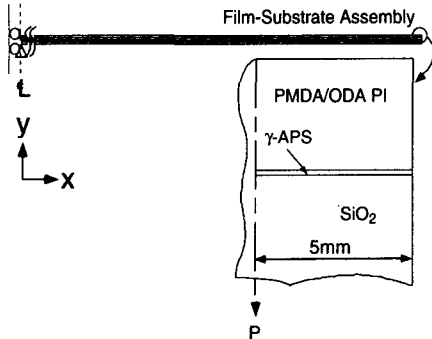


Fig. 3 Finite element meshes and boundary conditions for PMDA-ODA PI/γ-APS/SiO₂ joints.

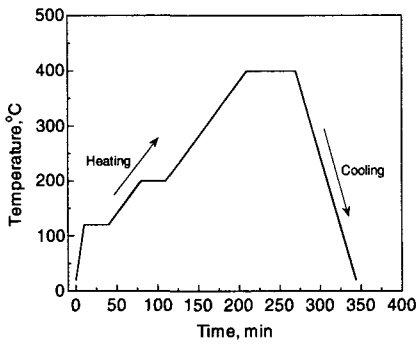
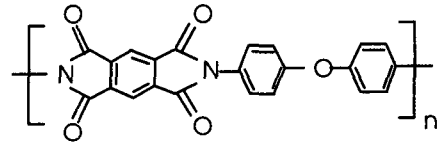


Fig. 4 Temperature conditions for experiments and finite element calculations.

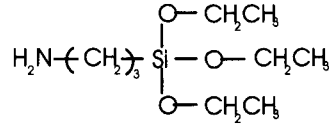
유한요소격자와 경계조건을 나타낸다. γ-APS 의 농도 0.1, 1, 및 10 vol% 의 경우에 대해 각각 450 개의 절점과 392 개의 CAX4T 요소 (4-node axisymmetric thermally coupled quadrilateral, bilinear displacement and temperature), 550 개의 절점과 470 개의 요소, 그리고 1650 개의 절점과 1078 개의 요소를 사용하였다. 또한, y 축에 대해 대칭 형상이므로 전체 형상의 1/2 에 대해서만 해석을 수행하였다. PMDA-ODA PI 박막, γ-APS 및 실리콘 기저층 조합은 그 두께가 매우 얇기 때문에 외부 열원에 의해 짧은 시간내에 열 평형을 이룬다는 가정하에 해석을 수행하였다.

해석시 경계조건은 y 축에 대해서 $u(x)=\phi(y)=\phi(z)=0$ 을 적용하였으며 y 축 방향으로의 강체운동을 방지하기 위해 $x=y=0$ 인 좌표에 대해 $u(y)=0$ 를 적용하였고, 자유선단(free edge)부근에 대해서는 격자를 충분히 나누었다. 여기서, $u(x)$ 와 $u(y)$ 는 각각 x와 y 성분의 변위를 나타내며, $\phi(y)$ 와 $\phi(z)$ 는 y와 z 성분의 회전을 나타낸다.

유한 요소 해석에서 사용된 PMDA-ODA PI 박막, γ-APS 및 실리콘 기저층 조합의 물성치들과



(a)



(b)

Fig. 5 Molecular structures of a) PMDA-ODA polyimide, b) γ-APS.

실제 치수는 Table 1 에 나타내었으며 크리프 컴플라이언스 계수값은 Haper와 Sura⁽⁹⁾가 구한 실험치를 이용하였다.

Fig. 4 는 실험과 유한 요소 해석을 위해 사용된 시간에 대한 온도변화를 나타낸다. 유한요소해석의 결과와 실험치를 비교하기 위해 실험에서 측정 한 지점인 끝단에서 중심 방향으로 5 mm 인 지점 (p)에서 각 층에서의 잔류굽힘응력을 계산하여 접합체의 두께에 대한 평균값을 구하였다.

3. 실험

3.1 시편 제조, 방법 및 조건

본 논문에서는 폴리이미드(Polyimide, PI)로는 Du Pont사의 PMDA-ODA PI (Pyromellitic dianhydride/4,4-oxydianiline polyimide)의 전구체인 PMDA-ODA PAA(PMDA-ODA polyamic acid, Pyralin, PI2545)를 사용하였으며, 실란 결합제로는 γ-APS [γ-aminopropyl(triethoxysilane)(99%, Dow Corning product Z-6011, repacked by Aldrich)]를 사용하였다. Fig. 5 는 폴리이미드와 γ-APS 의 분자 구조를 나타낸다. PMDA-ODA PAA와 γ-APS 는 더 이상의 정제과정없이 사용하였으며 실리콘 웨이퍼는 3'와 4' {100} p-type 으로, 사용하기 전에 H₂SO₄/H₂O₂(3:7 vol. ratio)용액으로 90°C에서 20~30 분간 세척하고, 증류수를 사용하여 충분히 씻어낸 후, 스펀코터를 사용하여 표면에 잔존하는 물방울들을 제거하고 진공상태의 데시케이터(desiccator)에 보관하였다.

γ-APS 의 가수 분해반응을 촉진시키고 용액의 안정성을 유지하기 위해 묽은 염산을 이용하여 산성 분위기화(pH = 4)한 후, 20~30 분간 강렬히 저어 주면서 가수분해반응을 시켰다. 가수분해된 γ-

APS 용액을 기면(substrate)위에 스핀-코팅한 후에 110°C에서 30분간 건조시켜서 표면에서의 실란 결합체의 가교반응을 유도하였다. γ -APS가 코팅된 실리콘 웨이퍼 기면 위에 바로 PMDA-ODA PAA를 500 rpm으로, 30초간 스핀코팅하고, 고온용 오븐을 이용하여 상온에서 120°C까지 10°C/min로 승온, 30분간 pre-baking 한 후 200°C에서 30분, 300°C에서 30분, 그리고 최종적으로 400°C에서 30분간 경화시킨후 자연 냉각시켰다. 각 단계에서 승온속도는 2°C/min로 하였으며, 모든 경화과정은 질소분위기에서 수행하였다.

3.2 각 층의 두께측정

γ -APS와 PMDA-ODA PAA를 기면 위에 일정한 두께로 균일하게 코팅하기 위해 스핀코팅 방식을 취하였으며, PMDA-ODA PI의 도포두께의 측정을 위해 α -stepper와 마이크로미터 (Mutyro, Japan)를 사용하였고, γ -APS의 도포두께는 엘립소미터 (Ellipsometer, Rudolph Research, AutoEL)를 사용하여 측정하였다.

3.3 접착력 측정

PMDA-ODA PI/실란 결합체/SiO₂ 접합체에서 계면 접착력을 측정하기 위해 만능재료시험기(Instron 4260)을 이용한 90° 박리시험(peel test)을 수행하였다. 폭이 약 5 mm의 스트립(strip)을 만들고 박리시험시 고분자의 변형정도가 크기 때문에 뒷면을 3M 스카치 테이프로 받쳐서 가능한 고분자 필름의 변형정도를 줄이도록 하였다. 박리속도는 분당 5 mm로 하였으며 상온에서 실험을 수행하였다.

3.4 잔류굽힘응력측정

PMDA-ODA PI/실란 결합체/SiO₂ 접합체에 발생하는 잔류굽힘응력을 측정하기 위해서 자체제작한 He-Ne 레이저 박막 응력분석기를 이용하였다. 이 실험장치의 원리는 Fig. 1에서와 같이 입사되는 레이저를 웨이퍼 표면에서 반사한 후 반사광의 지점의 변위변화를 전기적 신호로 변환하여 PC에서 곡률반경으로 다시 변환시킨 후, 식 (8)을 사용하여 잔류굽힘응력을 계산하였다.⁽¹⁷⁾ 레이저 측정지점은 양 끝단에서 각각 약 5 mm 떨어진 지점을 설정하였으며, 두 지점의 변위를 평균하여 잔류굽힘응력을 계산하였다. 잔류굽힘응력에 대한 초기 공정조건의 영향을 최소화하기 위해 첫번째 시험(1st run)은 고온용 오븐에서 수행하고, 응력분석기에서 두번째 시험(2nd run)을 하면서 잔류굽힘응력을 측정하였다.

3.5 각 층의 물성실험

이종재료의 접합체에 작용하는 잔류굽힘응력은 각 재료의 탄성계수와 열팽창계수의 차이가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁸⁾ 따라서, 온도의 변화에 민감하게 반응하는 γ -APS의 온도에 따른 탄성계수를 구하기 위해 지름과 높이가 각각 6 mm와 10 mm인 압축시편을 제작하였다.

재료시험기(MTS)에 고온 분위기로를 장착하여 각각 상온과 100°C, 200°C 및 250°C에서 탄성계수를 측정하였으며 약 270°C 이상에서는 DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer, Polymer Lab.)를 사용하여 인장모드로 측정하였다. Fig. 6는 각 온도에서의 응력-변형률 관계를 나타낸다. PMDA-ODA PI의 온도에 따른 탄성계수의 변화는 DMTA 인장모드로 측정하였다. 각 층의 열팽창계수는 PMDA-ODA PI의 경우 TMA (Perkin Elmer사)를 사용하여 필름형태의 인장모드로 측정하고, γ -APS는 TMA 120CU(Seiko사)를 사용하여 정육면체 형태의 압축모드로 측정하였다. 이러한 실험방법의 차이는 시편 형상의 다양성으로 인해 가장 적합한 방법을 사용하기 위한 것이며 실험방법의 차이로 인한 값은 결과의 비교를 통해 무시할 수 있었다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 실란 결합체의 코팅두께

Fig. 6은 실란 결합체의 농도와 코팅두께에 대한 상관관계를 나타낸다. 농도가 0.01 vol%, 0.1 vol%, 1 vol%, 3 vol%, 5 vol% 및 10 vol%일 때 코팅의 두께가 각각 1.9Å, 30Å, 110Å, 402Å, 524Å 및 780Å임을 보였다. 따라서, 실란 결합체의 농도가 전해짐에 따라 γ -APS의 코팅두께가 두꺼워지는

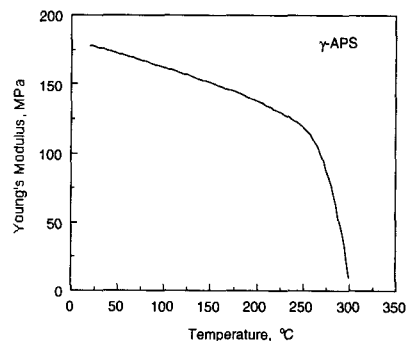


Fig. 6 Variation of Young's modulus with temperature for γ -APS.

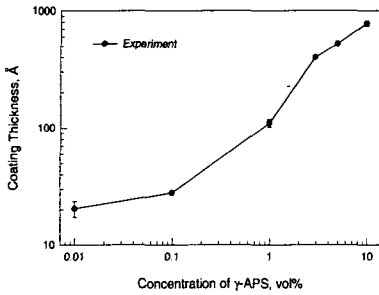


Fig. 7 Variation of coating thickness of γ -APS on silicon wafer with solution concentration(vol%).

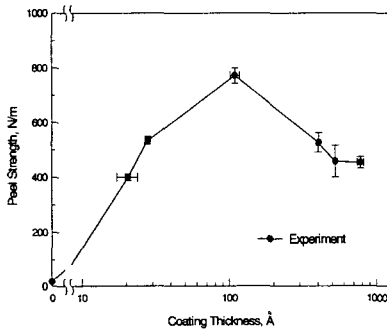


Fig. 8 Variation of peel strength with coating thickness of γ -APS for PMDA-ODA PI/SiO₂ joints.

것을 관찰할 수 있었다. 또한 실란 결합제 용액의 농도가 묽을 경우(0.1 vol% 이하)에는 코팅두께가 불과 수십 Å 정도밖에 되지 않을 뿐만 아니라, 표면에 대한 코팅 정도가 좋지 않아서 부분적으로 두께가 측정되지 않는 부분을 발견되었다.

일반적으로 γ -APS가 단분자 층으로 균일하게 쌓였을 경우 두께는 약 5~10Å이지만⁽⁷⁾ 실험결과 실리콘 웨이퍼 기판 전면에 결합없이 쌓이기 위해선 최소한 30~50Å 이상, 즉 γ -APS 분자층이 약 5~6 층 이상 쌓여야 한다. 이는 실제로 실란 결합제와 SiO₂ 간의 접착 메카니즘이 SiO₂ 표면의 히드록시(hydroxy)기와 실란 결합제의 실란올(silanol)기가 축합반응을 통해 실록산(siloxane)기를 형성하면서 두 층 간의 강한 화학결합을 유도하는 것이기 때문에 불균일하게 코팅된 γ -APS로 인한 기판 표면과의 반응 부위의 감소는 접착력의 저하와 직결된다. 따라서 스핀 캐스팅(spin casting)에 의한 코팅의 불균일성을 감안한다면, 이론적으로 가장 이상적인 단분자층 모델로는 실제 접착력 향상을 기대하기 어렵다.

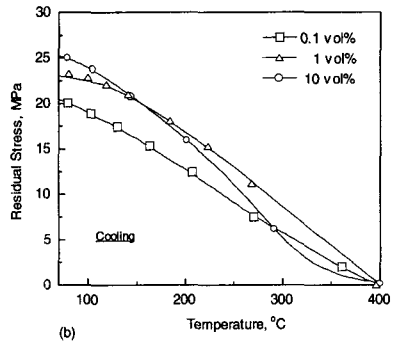
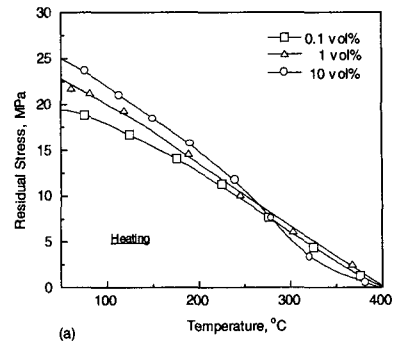


Fig. 9 Variation of residual bending stress with temperature for PMDA-ODA PI/SiO₂ joints treated by various concentration of γ -APS during (a) heating and (b) cooling.

4.2 코팅두께에 따른 접착력의 변화

Fig. 8은 γ -APS의 코팅두께에 따른 접착력의 변화를 나타낸다. γ -APS의 코팅두께에 따른 접착력은 코팅두께가 두꺼워지면서 커지는 경향을 보이다가 코팅두께가 약 110Å 이상(실란 결합제 농도로는 약 1 vol% 이상)되면 접착력이 점차 감소하는 경향을 보인다. 따라서 코팅두께가 약 110 Å일 때 최대접착력(≈ 780 N/m)을 보였다.

γ -APS의 코팅두께가 너무 얇을 때는 앞서 코팅 두께의 측정실험에서 관찰할 수 있듯이 실리콘 웨이퍼 표면에 대한 γ -APS의 코팅상태가 좋지 않기 때문에 실란 결합제가 PMDA-ODA PI/SiO₂ 접합의 접착력 향상에 그다지 기여하지 못하게 된다. 반면에 실란 결합제의 코팅두께가 너무 두꺼워지면 결합체 자체의 결합이 많아지게 되고 성긴구조가 생성되어 기계적 물성이 떨어지므로 강도가 감소하여 낮은 접착력을 보이게 된다.

4.3 코팅두께에 따른 잔류굽힘응력의 변화

Fig. 9(a), (b)는 각각 가열시와 냉각시의 온도에 따른 잔류굽힘응력의 변화를 γ -APS의 농도, 즉 코팅두께에 따라 나타낸 것이다. 잔류굽힘응력의

측정결과, 기면 위에 코팅한 γ -APS 용액의 농도가 커지면, 즉 코팅두께가 두꺼워질수록 상온에서의 계면에 작용하는 잔류굽힘응력이 증가함을 관찰할 수 있었다. 고분자 박막의 두께가 얇아지면 평면 방향의 배향(in-plane orientation)이 높아지고, 분자들의 패킹정도(packing order)가 증가하게 된다. 일반적으로 평면방향의 배향과 고분자 사슬의 패킹정도가 증가하면 고분자 필름의 열팽창계수를 낮추고 탄성률을 높이는 역할을 하게 되는데, 높은 분자배향을 갖는 고분자 필름의 잔류굽힘응력이 낮은 것으로 보아 열팽창계수의 감소가 잔류굽힘응력의 형성에 미치는 영향은 탄성률의 증가로 인한 것보다 크음을 알 수 있다. γ -APS의 경우, 축합반응을 통해 폴리실록산을 형성하지만 사슬형태가 아닌 망상구조의 분자형태를 갖기 때문에 박막의 두께가 얇아짐에 따라 평면방향의 분자배향보다는 γ -APS 분자들의 패킹 정도가 증가하면서 보다 치밀한 구조를 갖는다고 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 γ -APS 용액의 농도, 즉 γ -APS의 코팅두께에 따른 실리콘 웨이퍼 표면의 굴절률(refractive index)을 측정하였다.

Table 2는 코팅두께에 따른 굴절률을 나타낸다. 실험결과 γ -APS의 코팅두께가 증가할수록 굴절률은 상대적으로 감소하는 것으로 관찰되었다. Clausius-Mossotti 방정식⁽¹⁹⁾(식 (9))에 의하면 결정 물질의 굴절률이 감소함에 따라 밀도도 작아지는 경향을 보인다.

$$\rho = \frac{3}{4\pi} \frac{m}{N_A a_m} \left(1 - \frac{3}{n^2 + 2} \right) \quad (9)$$

여기서 ρ 는 밀도, N_A 는 아보가드로의 수, m 은 분자량, a_m 은 분자를 이루는 원자들의 분극성(polarizability), n 은 굴절률을 의미한다. 따라서, γ -APS의 두께가 두꺼워지면 밀도가 감소하는 것을 간접적으로 확인할 수 있으며, 이는 γ -APS 박막구조가 두꺼워지면 성긴구조를 갖게 되는 것을 의미하기도 한다. 따라서 이런 박막에서 성긴구조는 조밀한 구조보다 비록 탄성계수는 감소할지라도

Table 2 Refractive indices of coated γ -APS on silicon wafer with coating thickness.

Concentration, vol%	0.1	1	10
Coating Thickness, Å	30	110	780
Refractive index, n	1.67	1.62	1.52

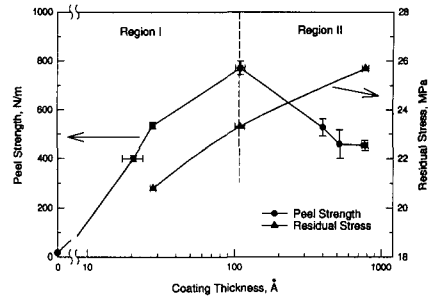


Fig. 10 Relationship between peel strength and residual bending stress as a function of coating thickness of γ -APS.

열팽창계수의 증가가 잔류굽힘응력에 미치는 영향이 보다 커질 것으로 판단된다.

P- γ -Si 접합체에서 접착력과 잔류굽힘응력 사이의 상관관계를 알아보기 위해 Fig. 10과 같이 γ -APS의 코팅두께에 따라 접착력과 잔류굽힘응력의 변화를 나타내었다. 대략적인 경향을 보면 잔류굽힘응력은 γ -APS의 코팅두께가 증가할수록 커지고, 반면에 접착력은 일정한 두께에 이르기까지는 급격한 증가를 보이지만 그 이상으로 코팅두께가 두꺼워지면 접착력이 감소하는 것이 관찰되었다. 이 두 경향으로부터 γ -APS의 코팅두께가 두꺼워지면서 접착력이 급격히 증가하는 부분 (Region I)에서는 계면에 작용하는 잔류굽힘응력이 증가하기는 하지만 γ -APS의 코팅도포율(coverage)이 좋아져서 접착력이 증가하는 영향이 보다 지배적으로 작용하게 된다. 그러나 일정두께(110Å) 이상 두꺼워지면 (Region II), 실란 결합체 층의 내부결합이 많아지게 되고 성긴구조가 생성되어 기계적 물성이 저하될 뿐 아니라 점차 증가하는 잔류굽힘응력으로 인해 접착력도 떨어지게 된다. 결국 P- γ -Si 접합체에서 최대 접착력을 나타내는 것은 코팅의 두께가 약 110Å, 즉 실란 결합체 수용액의 농도가 약 1 vol%일 때 최대접착력(≈ 780 N/m)을 보였다.

Fig. 11에서는 P- γ -Si 접합체를 접합하기위해 가열한 후 냉각하는 공정에서 γ -APS의 각 농도에 따라 P- γ -Si 접합체에 작용하는 잔류굽힘응력의 변화에 대한 유한요소해석의 결과와 실험치를 비교하였다. 온도가 400°C에서 상온으로 냉각시킴에 따라 잔류굽힘응력이 증가하고 γ -APS의 두께가 증가함에 따라 상온에서의 잔류굽힘응력이 증가하는 경향이 유한요소해석의 결과와 실험치에서 서로 잘 일치함을 알 수 있다.

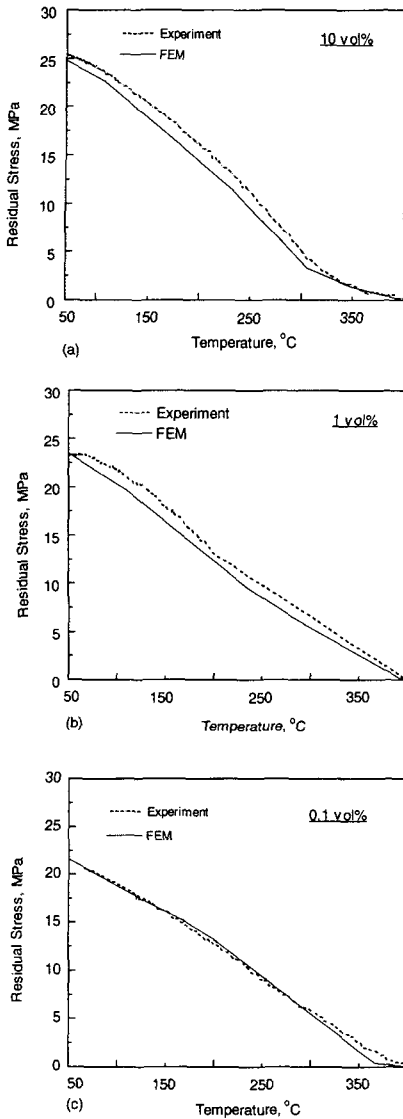


Fig. 11 Comparison between experiment data and finite element analysis for residual bending stress of PMDA-ODA PI/SiO₂ joints treated by (a) 10 vol% (b) 1 vol% and (c) 0.1 vol% of γ -APS during cooling.

Fig. 11(a)에서 온도에 따른 잔류굽힘응력의 거동을 살펴보면, 400°C에서 310°C까지는 낮은 증가율을 보이다가 310°C 이후 상대적으로 빠르게 증가함을 볼 수 있는데, 이는 γ -APS의 탄성계수가 유리전이온도(glass transition temperature)인 275°C 이상에서 급격히 감소함에 따라(Fig. 6 참조) 310°C ~ 400°C 영역에서 γ -APS 층에서의 잔류굽힘응력

은 거의 없어지며 폴리이미드 층에 의해 P- γ -Si 접합체의 전체적인 잔류굽힘응력은 비교적 낮은 값을 보임을 알 수 있다. 즉, 400°C에서 상온으로 냉각시, γ -APS의 유리전이온도인 275°C에 근접함에 따라 γ -APS의 탄성계수가 급격하게 증가하므로 310°C 이하에서는 잔류굽힘응력이 증가하게 된다. 또한, γ -APS의 코팅두께가 증가할수록 유한요소 해석에 의한 잔류굽힘응력 변화가 커지는 온도가 0.1 vol%에서 370°C, 1 vol%에서 345°C, 10 vol%에서 310°C를 나타내고 있다.

위의 관찰을 토대로 종합해 보면, 400°C에서는 폴리이미드 층과 실란 결합체 층이 모두 유리전이 온도 이상이기 때문에 비록 기면과의 열팽창계수 차이가 크긴 하지만 매우 낮은 탄성계수로 인해 잔류굽힘응력이 거의 발생하지 않는다. 접합체를 냉각시킴에 따라 탄성계수가 증가하기 때문에 전체적인 잔류 응력이 증가하게 되는데, 냉각 시에 잔류굽힘응력이 비선형적으로 증가하는 이유는 실란 결합체의 유리전이온도(약 275°C) 이상에서는 오직 폴리이미드에 의해서만 전체 잔류굽힘응력이 형성되다가 그 온도 이하에서는 실란 결합체 층의 온도에 따른 물성변화가 전체 잔류굽힘응력의 변화에 영향을 미치기 때문이다.

또한, 잔류굽힘응력의 변화가 커지는 온도가 실란 결합체의 두께가 두꺼워질수록 실란 결합체의 유리전이온도로 접근하는 것도 전체 잔류굽힘응력의 형성에 온도에 따른 실란 결합체의 물성변화가 크게 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

Fig. 12는 유한요소해석에서 구한 P- γ -Si 접합체의 50°C에서 중립축(neutral axis)과 각 층에 작용하는 잔류변형률과 잔류굽힘응력을 나타내고 있다. 1 vol%의 γ -APS 용액으로 접합된 P- γ -Si 접합체에서 중립축은 실리콘 웨이퍼 밑면에서 약 187.5 μ m

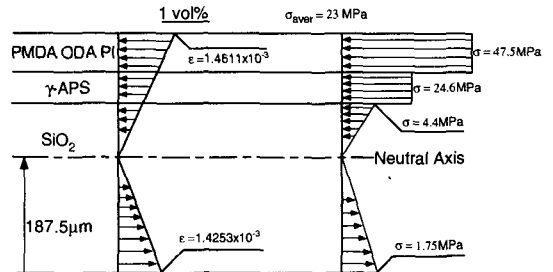


Fig. 12 Distribution of residual bending stress for PMDA-ODA PI/SiO₂ joints treated by 1 vol% of γ -APS at 50°C.

지점에서 존재하며, Si 층의 하부는 인장력을 받을 수 있다. 이는 PI 층과 γ -APS 층이 유리전이 온도 이후 400°C에서 크게 팽창을 하였다가, 상온으로 냉각시 상대적으로 낮은 열팽창계수와 높은 탄성계수의 Si 층이 PI 층과 γ -APS 층의 수축을 방해하면서 위로 오목한 렌즈의 형상으로 변형되었기 때문이다.

5. 결론

본 논문에서는 P- γ -Si 접합체에서의 열적 사이클링에 따른 잔류굽힘응력의 변화와 여러 두께를 갖는 γ -APS의 온도변화에 따른 잔류굽힘응력을 실험적으로 구하였다. 또한, 온도와 γ -APS의 두께에 따른 잔류굽힘응력에 대한 실험치와 유한요소해석의 결과를 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) γ -APS의 코팅두께는 γ -APS 용액의 농도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 접착력은 코팅두께가 약 110Å까지는 급격히 증가하지만 그 보다 더 두꺼워지면 오히려 감소하였다.

(2) He-Ne 레이저 박막 응력분석기를 이용하여 P- γ -Si 접합체의 잔류굽힘응력을 측정한 결과, γ -APS의 코팅두께가 두꺼워질수록 상온에서의 잔류굽힘응력이 점차 증가함을 알 수 있었고, 이는 유한요소해석의 결과와도 잘 일치하였다.

(3) 유한요소해석으로부터 Si 층보다 상대적으로 탄성계수가 작지만 열팽창계수가 큰 PI 층과 γ -APS 층에는 비교적 큰 압축력이 발생하였고, Si 층 하부에는 인장력이 작용함을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 '97년도 학술진흥재단 (학제간연구선정과정)에서 지원된 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Makino, D., 1994, "Recent Progress of the Application of Polyimides to Microelectronics," *Polymers for Microelectronics*, ACS Symposium series 537, American Chemical Society, pp. 380~402.
- (2) Tay, A. A. O., Tan, G. L., and Lim, T. B., 1994, "Predicting Delamination in Plastic IC Packages and Determining Suitable Mold Compound Properties," *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology*, Part B: Advanced

- Packaging, Vol. 17, No. 2, pp. 201~208.
- (3) Mazione, L. T., 1990, *Plastic Packaging of Microelectronic Devices*, AT & T Bell Lab.
- (4) Wong, C. P., ed., 1990, *Polymers for Electronic and Photonic Applications*, Academic Press, NY.
- (5) Imagaki, N, Tasaka, S., and Kawai, H., 1989, "Improved Adhesion of Poly(tetrafluoroethylene) by NH₃-Plasma Treatment," *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 3, No. 8, pp. 637~649.
- (6) Buchwalter, L. P., 1990, "Adhesion of Polyimides to Metal and Ceramic Surfaces: an overview," *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 4, No. 9, pp. 697~721.
- (7) Plueddemann, E. P., 1991, *Silane Coupling Agents*, 2nd ed., Plenum Press, NY.
- (8) Krishna, A., Harper, B. D., and Lee, J. K., 1995, "Finite Element Viscoelastic Analysis of Temperature and Moisture Effects in Electronic Packaging," *ASME Journal of Electronic Packaging*, Vol. 117, pp. 192 ~ 200.
- (9) Harper, B.D. and Sura, V., 1992, "Nonlinear Creep of PMDA/ODA Ethylester Polyimide Films," *Fracture and Damage*, Nagar, A. ed., ASME AD-Vol. 27, pp. 119~129.
- (10) Ree, M., Nunes, T. L., Czornyj, G. and Volksen, W., 1992, "Residual Stress Behaviour of Isomeric PMDA-ODA Polyimides," *Polymer*, Vol. 33, pp. 1228~1236.
- (11) *ABAQUS User Manual, Ver. 5.5*, 1996, Hibbitt, Karlsson and Sorensen.
- (12) Schapery, R. A., 1969, "On the Characterization of Nonlinear Viscoelastic Materials," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 9, No. 4, pp. 295~310.
- (13) Tschoegl, N. W., 1989, *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior: An Introduction*, Springer-Verlag, Berlin.
- (14) Robic, J. Y., Leplan, H., Pauleau, Y., and Rafin, B., 1996, "Residual Stress in Silicon Dioxide Thin Films Produced by Ion-assisted Deposition," *Thin Solid Films*, Vol. 290-291, pp. 34~39.
- (15) Kusaka, K, Hanabusa, T., Nishida, M., and Inoko, F., 1996, "Residual Stress and in-situ Thermal Stress Measurement of Aluminum Film Deposited on Silicon Wafer," *Thin Solid Films*, Vol. 290-291, pp. 248~253.
- (16) Jaccodine, R. J. and Schlegel, W. A., 1966, "Measurement of Strains at Si-SiO₂ Interface," *Journal of Applied Physics*, Vol. 37, No. 6, pp. 2429~2434.
- (17) Stoney, G., 1909, *Proceedings of Royal Society*, Vol. A82, pp. 172~175.
- (18) Hedrick, J. L, Grown, H. R., Volksen, W., Snachez, M., Plummer, C. J. G., and Hilborn, J. G., 1997, "Low-Stress Polyimide Block Copolymers," *Polymer*, Vol. 38, No. 3, pp. 605~613.
- (19) Burns, G., 1985, *Solid State Physics*, Academic Press, Orlando, pp. 484~486.