

이온빔의 공정변수에 따른 Cu/Polyimide 박막의 접착력향상에 관한 연구

신윤학[†] · 김명한 · 최재하
충북대학교 공과대학 재료공학과

A Study on the Improvement of Adhesion according to the Process Variables of Ion Beam in the Cu/Polyimide Thin Film

Youn-Hak Shin[†], Myung-Han Kim and Jae-Ha Choi

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University,
12 Gaesin-dong, Cheongju 361-763, Korea

(2005년 5월 31일 받음, 2005년 7월 7일 최종수정본 받음)

Abstract In microelectronics packaging, the reliability of the metal/polymer interfaces is an important issue because the adhesion strength between dissimilar materials is often inherently poor. The modification of polymer surfaces by ion beam irradiation and rf plasma is commonly used to enhance the adhesion strength of the interface. T-peel strengths were measured using a Cu/polyimide system under varying N_2^+ ion beam irradiation conditions for pretreatment. The measured T-peel strength showed reversed camel back shape regarding the fixed metal-layer thickness, which was quite different from the results of the 90° peel test. The elementary analysis suggests that the variation of the T-peel strength is a combined outcome of the plastic bending work of the metal and polymer strips. The results indicate that the peel strength increases with N_2^+ ion beam irradiation energy at the fixed metal-layer thickness.

Key words polyimide, contact angle, peel strength test, adhesion.

1. 서 론

최근에 박막을 이용한 소자의 사용범위가 다양화되어 사용 도중 열적, 기계적 응력을 많이 받거나, 또는 온도와 수분이 엄격히 제한된 환경을 벗어나 열악한 환경에 노출되는 전자제품, 자동차, 선박 등의 다양한 제조 산업에 응용되는 경우가 크게 증가되었다. 따라서 제품의 내구성 향상을 위해서는 금속/폴리이미드 계면의 접착력 향상은 필수적이며 이를 개선시킴으로써 제품의 수명, 신뢰도등은 크게 개선될 수 있다.

폴리이미드(Polyimide)는 열적, 화학적 안정성, 낮은 유전상수, 높은 전기적 저항, 평면적인 구조, 큰유연성을 가지면서도 코팅이나 필름으로의 가공이 용이한 특성이 있다.¹⁻⁵⁾ 이러한 특성을 이용하여 폴리이미드는 전도 금속의 기판으로 사용되거나 또는 TAB(Tape Automated Bonding) 기술이나 FPC(Flexible Printed Circuit)에 응용되고 있다. 현재 중·대형 컴퓨터에 사용되고 있는 다층 박막 패키지와 각종 전자제품에 사용되는 Flex 기판 및

TAB과 같은 반도체 패키지에는 폴리이미드 기판이 사용되고 있고, 이 기판에는 제조공정상 수많은 금속/폴리이미드 계면을 함유하고 있는 금속박막 배선이 형성되어 있다.¹⁻⁵⁾

보통 박막의 접착성은 기판의 종류, 두께, 온도, 청정도 및 플라즈마처리 정도등 기판조건에 따라 크게 달라지며, 박막의 두께 및 기계적 성질도 이를 좌우한다.⁶⁾

N_2^+ Ion Beam을 이용한 폴리이미드 기판의 플라즈마 처리시 기판 표면의 화학적 구조 및 형상의 변화가 발생되어 이것이 접착력 향상에 영향이 있음이 알려져 있고, 스퍼터링법은 박막의 형성시 금속의 응축에너지가 높고 스퍼터링 과정에서 생긴 높은 에너지를 가진 원자가 기판 표면을 깨끗하게 할 수 있으며, 기판 표면에 국부적으로 결함을 발생시켜 접착력 향상에 우수한 효과가 있음이 알려져 있다.⁶⁾ 또한 폴리이미드의 표면 특성 개선 방법으로서 크게 부각되고 있는 이온주입법은 고분자박막의 화학적, 기계적, 전기적 그리고 광학적 특성등을 변화시킬 수 있으며, 이로 인하여 나타나는 표면 특성의 변화는 물질의 조직이나 구조적 변화에 기인한 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁾

[†]E-Mail : jedoki@hotmail.com

본 연구는 이온주입법을 통한 N_2^+ Ion Beam을 이용해 폴리이미드 표면을 ion dose량의 변화에 따라 표면 처리하고, 표면의 화학적 구조변화와 표면형상 변화를 관찰한 후 DC Magnetron Sputtering법을 이용해 Cu박막을 증착하여 Cu/polyimide 사이의 접착력을 향상시키는 데 목적을 두고 있다.

2. 실험 방법

기판으로는 필름 형태로 완전히 curing된 $50\ \mu\text{m}$ 두께의 Pyromellitic Dianhydride Oxydianiline(PMDA-ODA) 폴리이미드 (DuPont의 Kapton E)로써 크기는 $25 \times 25\ \text{mm}$ 사용하였고, 기판 표면의 불순물 및 수분제거를 위해 에틸알코올로 세척 후 진공상태($10^{-6}\ \text{torr}$)에서 100°C 로 30분동안 유지시켜 주었다. Cu 박막의 증착은 DC Magnetron Sputtering법을 이용하여 증착하였고, 박막제조시 중요한 변수중에 하나로 알려진 기판 전처리가 박막의 밀착력과 박막형상에 미치는 영향을 알아보기 위해서 박막증착전 기판 표면을 N_2^+ Ion Beam Irradiation방법으로 dose량에 변화를 주며 $5.0 \times 10^{-4}\ \text{torr}$ 에서 $1\ \text{KeV}$, $0.2\ \text{mA}$ 로 개질하였다. 박막 증착전 초기진공도는 $8 \times 10^{-6}\ \text{torr}$ 였으며 증착시 N_2 gas를 이용해 진공도 4.5×10^{-2} 에서 DC power $120\ \text{W}$ 로 $3000\ \text{\AA}$ 증착시켰다.

Ion Beam Irradiation에 의한 Cu/polyimide 박막의 표면형상 관찰은 AFM(Park Scientific Instrument사의 Nano scope IIIa)과 Contact Angle(ERMA Contact Angle Meter)을 이용하였으며, 표면개질을 수반하는 폴리이미드의 구조 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM(LEO 1530 FE)을 이용해 관찰하였고, 계면의 화학결합 상태를 관찰하기 위해 XPS(VG사의 ESCALAB 210 system)를 이용

하였다. AFM의 scan size는 $5\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$, $2\ \mu\text{m}$ 로 하였고, 5 point 이상 측정하여 평균값을 취하였다. 접착각 측정은 필름 표면에 micro syringe로 약 $0.2\ \text{cc}$ 의 물을 떨어뜨렸을 때 시료와의 접촉각으로부터 측정하였다. 이때 사용한 물은 접촉각 측정하기 바로 직전의 정제수를 사용하였으며 dwell time은 5초였다. FE-SEM의 측정조건은 가속전압을 $3\ \text{keV}$, 배율은 5만배로 측정하였다. XPS의 X-ray source로는 $\text{Mg K}\alpha(1253.6\ \text{eV})$ 를 사용하였고 측정조건은 기분압력 $1.5 \times 10^{-10}\ \text{torr}$ 정도로 초고진공 용기내에서 depth profile을 측정하였다. 증착된 박막의 접착력 측정(정도시험기의 peeling tester)은 90° peel test 방법을 이용하여 측정하였고, 이때 사용한 load cell의 용량은 $5\ \text{kgf}$ 이었으며 $2\ \text{mm/min}$ 의 인장속도로 잡아당겨서 peel curve를 구하였다. Peel curve에서 균일한 하중이 나올 때의 값을 읽은 후 시편의 너비로 이 값을 나누어 peel 접착강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리이미드 Surface Morphology 관찰

표면형상 변화는 박막 증착시 중요한 변수로 작용한다. 이온 조사량이 $1 \times 10^{18}\ \text{ions/cm}^2$ 이상으로 매우 큰 경우에는 일반적으로 표면의 에칭에 의한 평탄화, groove의 발생, blistering, 원추형 표면형성 등의 변화가 일어남이 보고되고 있다.^{7,8)} Fig. 1은 폴리이미드 기판에 N_2^+ ion dose량의 변화에 따른 표면의 형상 변화를 나타낸 AFM image이다. 이온빔 조사 전 (a)에는 표면의 형태는 다소간의 작은 돌출 부분이 있으나 완전한 곡면을 형성하였다. 질소 이온빔을 조사한 표면 (b)~(f)에서는 dose량이 증가할 수록 굴곡이 심하게 나타나 마치 여러 개

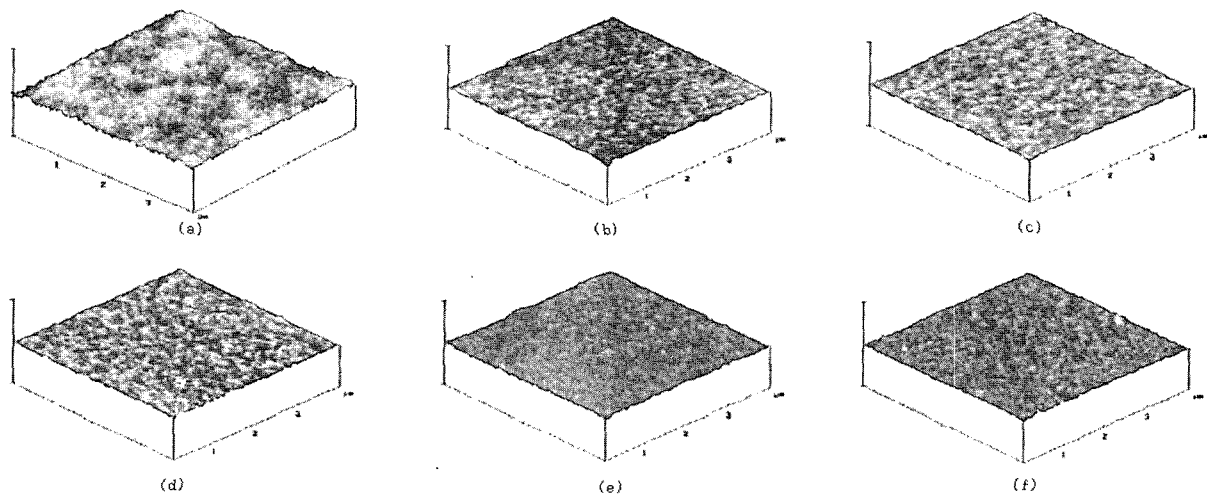


Fig. 1. The AFM image of the modified polyimide with varying N_2^+ ion dose : (a) $R_{\text{ms}}=0.85\ \text{nm}$ (pristine), (b) $R_{\text{ms}}=3.41\ \text{nm}$ ($1.0 \times 10^{15}\ \text{N}_2^+/\text{cm}^2$), (c) $R_{\text{ms}}=3.60\ \text{nm}$ ($5.0 \times 10^{15}\ \text{N}_2^+/\text{cm}^2$), (d) $R_{\text{ms}}=3.93\ \text{nm}$ ($1.0 \times 10^{16}\ \text{N}_2^+/\text{cm}^2$), (e) $R_{\text{ms}}=4.15\ \text{nm}$ ($5.0 \times 10^{16}\ \text{N}_2^+/\text{cm}^2$), and (f) $R_{\text{ms}}=4.23\ \text{nm}$ ($1.0 \times 10^{17}\ \text{N}_2^+/\text{cm}^2$).

의 산맥이 줄을 지어 있는 것 같은 형상이 나타났다. Chang⁹⁻¹¹⁾ 등은 이러한 원추형 입체의 형성 및 성장은 표면 불순물로 인한 mask 역할에 의해 이온빔의 sputtering yield가 변하여 형성된다고 보고하였다. 이러한 원추형 모양은 bulk상태의 폴리이미드와는 다르게 시편이 얇은 film 상태이므로 원추가 누워있는 양상을 나타내었다. 표면조도(Rms)값은 같은 시료의 5 point를 측정하여 평균값을 얻었고 Fig. 2에 dose량의 변화에 따른 표면조도를 나타내었다. 이온빔 처리전의 표면조도값은 0.85 nm, 질소 이

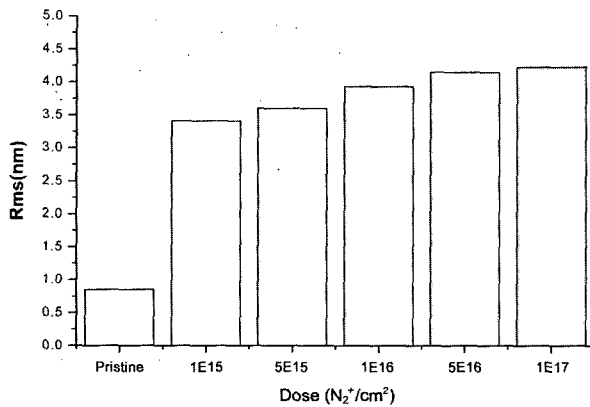


Fig. 2. The surface roughness of the pristine polyimide and modified polyimide with varying ion beam irradiation.

온빔 조사시에는 3.41 nm, 3.60 nm, 3.93 nm, 4.15 nm 그리고 4.23 nm로 dose량이 증가함에 따라 표면조도값이 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.2 박막의 미세구조 관찰

폴리이미드위에 스퍼터 증착된 Cu박막의 표면형상과 단면형상을 고분해능 SEM을 이용하여 관찰하였다. 표면형상의 관찰을 위해 Cu박막의 증착은 표면개질된 polyimide 위에 100Å 증착한 후 그 표면을 관찰한 것을 Fig. 3에 나타내었다. 이는 dose량의 증가에 따라 개질된 층이 변화되는 것을 알 수 있었으며, 1×10^{17} ions/cm²일때는 박막 전체가 개질된 것처럼 나타나고 있으며 접착력 또한 다른 조건보다 높은 값을 나타내었다. 단면관찰은 Cu박막을 3000Å 증착한 후 시편을 액체질소내에서 취성 파괴한 후 관찰하였으며 이는 Fig. 4에 나타내었고, 여기서 금속박막 전체에 걸쳐 기판과 수직인 방향으로 rod 형태로 성장된 주상정 구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다.¹⁷⁾

3.3 고분자 표면의 화학적 상태 분석

폴리이미드 표면의 화학결합 형태를 관찰하기 위하여 폴리이미드 필름의 XPS spectra를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 그 결과 pristine의 경우 결합에너지 287eV 부근에

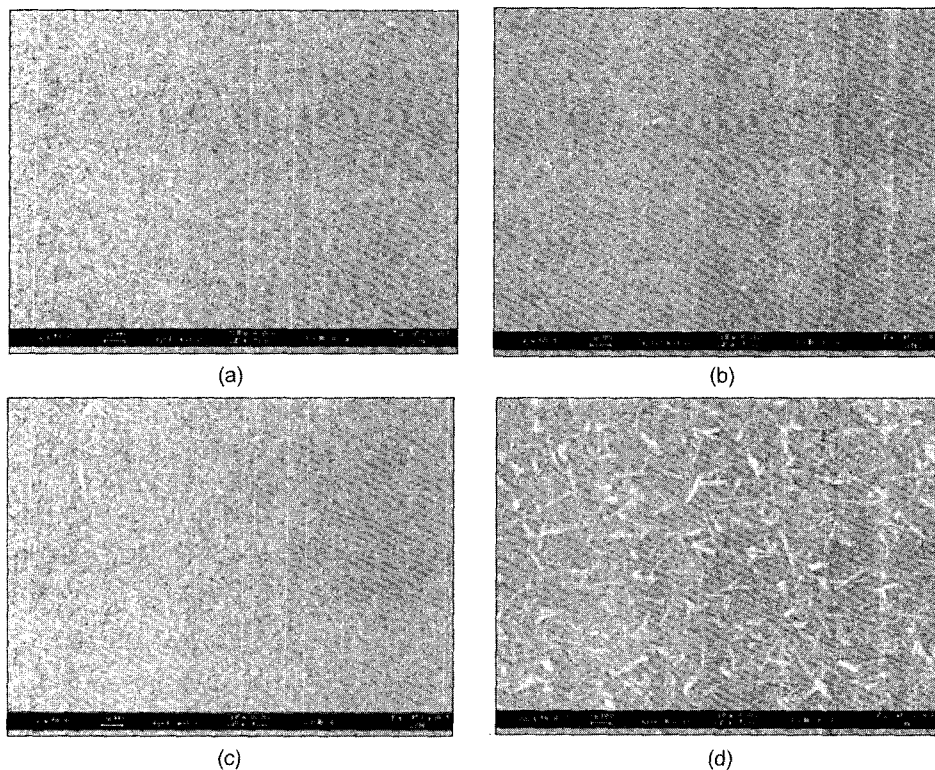


Fig. 3. The SEM image of Cu(100Å) films on pristine polyimide and modified polyimide with changing ion beam irradiation : (a) Pristine, (b) 1.0×10^{15} N₂⁺/cm², (c) 1.0×10^{16} N₂⁺/cm², and (d) 1.0×10^{17} N₂⁺/cm².

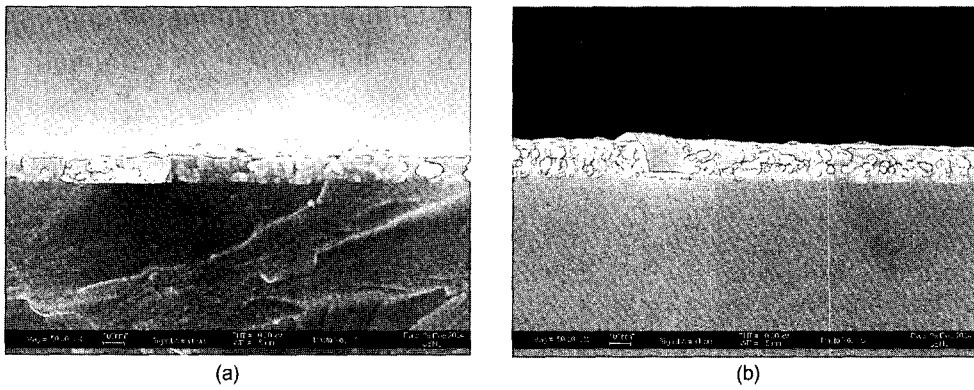


Fig. 4. Fracture cross-sectional SEM micrographs of Cu/Polyimide.

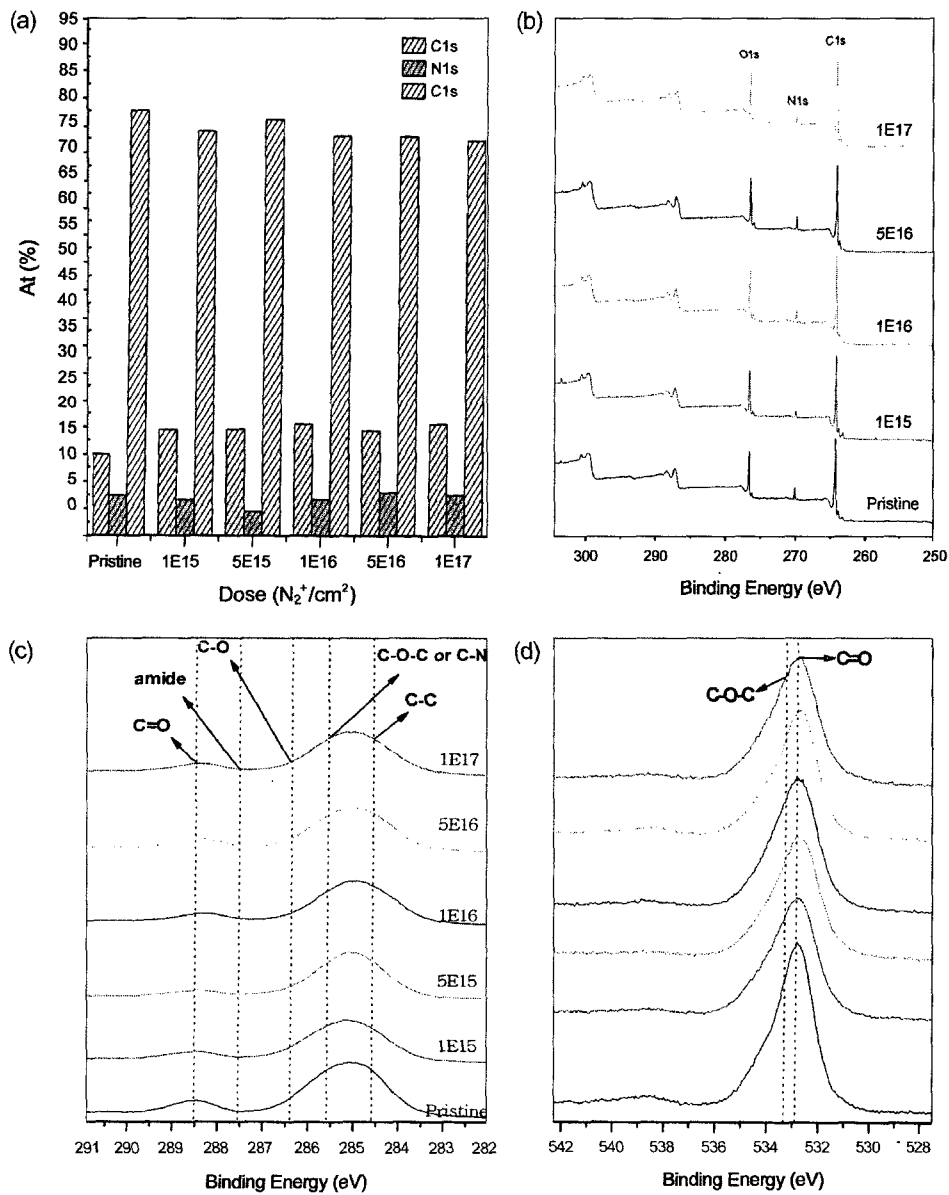


Fig. 5. The XPS spectra in the modified polyimide films under N_2^+ irradiation : (a) quantitative analysis of polyimide, (b) full, (c) C1s and (d) O1s

서 C1s피크, 403 eV 부근에서 N1s피크 그리고 533eV 부근에서 O1s피크가 나타난 것을 알 수 있었고, Fig. 5(a)에서는 산소, 탄소, 질소함량을 정량분석한 데이터이며, dose량이 증가함에 따라 탄소의 함량은 감소하는 반면 질소와 산소의 함량은 증가하는 경향을 보였다. 그리고 Fig. 5(c)의 C1s XPS 스펙트럼은 charge effect때문에 약 6 eV 낮은 에너지 쪽으로 변환하였다.¹⁴⁾ 284.6 eV에서는 C-C, 285.6 eV에서는 C-O-C 또는 C-N, 286.4 eV에서는 C-O, 287.5 eV에서는 amide, 288.5 eV에서는 C=O의 결합을 확인할 수 있었다. Pristine의 경우 C-C, C-O-C 또는 C-N, C-O, C=O의 결합을 확인할 수 있었고, dose량이 1×10^{15} 의 경우도 pristine의 화학결합과 비슷한 결합을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 1×10^{16} 과 1×10^{17} 의 경우에는 새로운 amide 결합이 생성된 것을 알 수 있었고, 산소와 탄소의 이중결합이 감소된 것을 알 수 있었다. Fig. 5(d)는 폴리이미드의 화학결합 형태중 O1s의 XPS spectra를 나타낸 것이다. 여기서 C=O과 C-O-C 또는 C-N 결합은 dose량이 증가할 수록 감소하는 경향을 보이고 이는 Cu/Polyimide 계면에서 끊어지면서 Cu가 형성되는 것을 알 수 있었다.¹⁹⁾ 이는 폴리이미드내의 산소 또는 탄소가 Cu박막 증착시 결합을 하여 CuO와 같은 결합을 형성하고, 이는 Cu와 강한 접착력을 갖는 것으로 보고되고 있다.¹⁵⁾

3.4 폴리이미드 표면의 접촉각 측정

접촉각 측정은 접착, 표면처리 그리고 폴리머 표면 분석과 같은 많은 분야에서 잘 알려진 분석 기술로서, 수 Å 단위의 단일층 변화에도 민감한 표면 분석기술이다.¹⁶⁾ Fig. 6은 폴리이미드 기판에 N_2^+ ion dose량의 변화에 따른 접촉각 측정을 나타낸 그래프이다. Pristine의

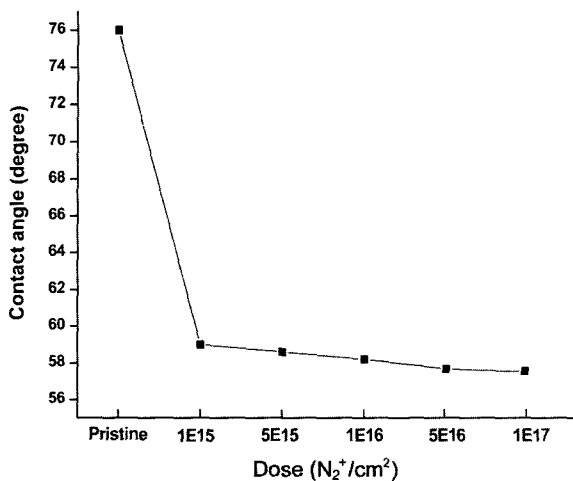


Fig. 6. The change of contact angle of polyimide according to amount of N_2^+ ion dose.

경우 76°의 접촉각을 나타내었고, dose량이 증가함에 따라 접촉각이 59°, 58.6°, 58.2°, 57.5° 그리고 57°로 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이 접촉각은 계속적으로 감소하여 이온의 주입량이 $1 \times 10^{17} ions/cm^2$ 일 때 포화되는 것으로 보고되고 있다.¹²⁾ 접촉각이 감소하는 원인은 dose량이 증가함에 따라 표면조도가 증가하여 폴리이미드가 높은 젖음성과 높은 표면 에너지 및 장력을 갖기 때문이고, pristine의 접촉각이 가장 큰 것은 낮은 젖음성과 낮은 표면 에너지 및 장력을 갖기 때문이다. 이러한 이유는 고체 표면에 접촉한 액체의 접촉각은 액체-고체-기체 접합점에서 계면 장력의 상호작용에 의해 결정되는 아래의 Young's equation식 (1)에 의해 알 수 있었다.

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

γ_{SV} : 고체-기체 사이의 계면장력

γ_{LV} : 액체-기체 사이의 계면장력

γ_{SL} : 고체-액체 사이의 계면장력

θ : 3상의 계면이 만나는 곳에서 액체가 이루는 접촉각

공기중 폴리머에 대하여, 일반적으로 $\gamma_{SV} = \gamma_S$ 그리고 $\gamma_{LV} = \gamma_L$ 로 가정된다. 따라서 Young's equation은 $\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta$ 와 같이 쓰여진다. Adhesion의 열역학적 이론에 근거하여, 두상 "S"와 "L"사이에 adhesion 자유에너지를 두개의 단위 면적 표면들의 생성과 계면의 분리에 관계된 계의 자유에너지 변화, 즉 $\Delta G^a = \gamma_{SL} - \gamma_S - \gamma_L$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 γ_S 와 γ_L 는 각상의 표면에너지이고 γ_{SL} 는 두상 사이의 계면에너지이다.

3.5 Cu/Polyimide의 접착력 측정

폴리이미드와 Cu film의 접착력을 알아보기 위해 90° peel test로 10회 분석하여 평균값을 측정하였다. Peel 접착력은 박막을 기판에서 분리할 때 요구되는 총 에너지이므로 분리되는 계면의 결합력 뿐만 아니라 peel test 도중 벗겨지는 금속박막의 소성변형량을 포함하게 된다.¹³⁾ Fig. 7(a)에서 보듯이 박막과 계면의 접착력이 강하면 금속박막과 같은 연성이 큰 박막은 소성변형을 많이 받을 것이고 접착력이 약한 경우 Fig. 7(b)와 같이 박막의 소성변형이 거의 없이 쉽게 분리되므로 접착강도 중 소성변형량의 기여도가 매우 큰 부분을 차지하여 금속박막의 소성 변형량이 증가하면 peel 접착강도도 증가한다. Fig. 8에서 보면 N_2^+ ion dose량이 증가할 수록 접착력이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 표면조도의 증가와 접촉각이 작을 수록 소성변형량이 증가하여 접착력이 증가하는 것이며, Dupre equation에 의해서도 알 수 있다 : $W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$, 여기서 W_a 는 계면 접착력의 척도로서 사용할 수 있으며, Dupre equation과 Young's equation을

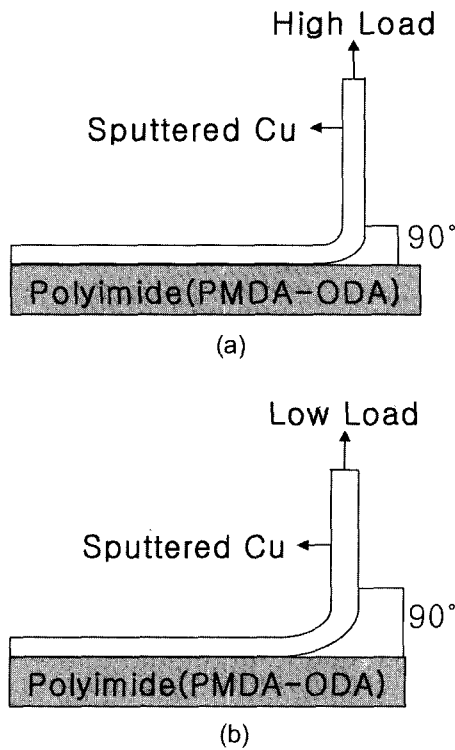


Fig. 7. Schematic diagrams showing the relationship between adhesion strength and plastic deformation : (a) High interfacial bonding strength and (b) low interfacial bonding strength.

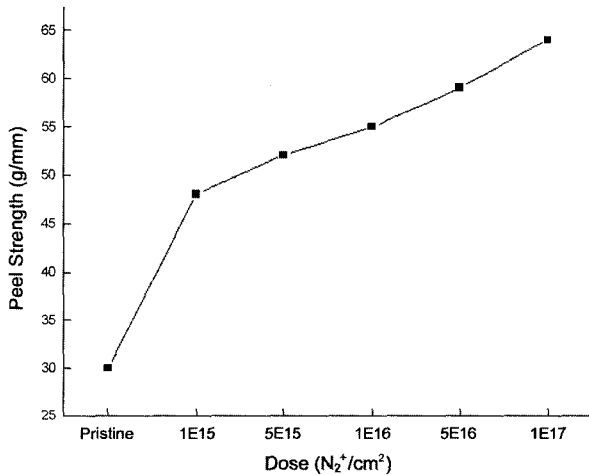


Fig. 8. The change of peel strength according to amount of N₂⁺ dose for the modification of polyimide.

결합하면 $Wa = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta)$ 로 나타낼 수 있다.

4. 결 론

1) Ion Beam Irradiation에 의한 표면개질시 표면조도는 Rms=0.85 nm(pristine)에서 N₂⁺ ion dose량이 증가됨

에 따라 Rms=3.41 nm(1×10^{15}), Rms=3.60 nm(5×10^{15}), Rms=3.93 nm(1×10^{16}), Rms=4.15 nm(5×10^{16}) 그리고 Rms=4.23 nm(1×10^{17})으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 N₂⁺이온 dose량이 증가함에 따라 폴리이미드 계면에서의 물리적 반응에 의해 표면이 damage를 입게 되는 데서 기인된다.

2) Dose량에 따른 표면의 형태는 N₂⁺ ion dose량이 증가함에 따라 달라지는 것을 알 수 있었고 단면은 기관과 수직방향인 rod형태가 자란 주상정 구조로 잘 발달되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

3) 폴리이미드 표면의 화학결합 형태는 284.6 eV에서는 C-C, 285.6 eV에서는 C-O-C 또는 C-N, 286.4 eV에서는 C-O, 287.5 eV에서는 amide, 288.5 eV에서는 C=O의 결합을 나타내었고, dose량이 증가함에 따라 C=O의 결합이 Cu박막과 공유결합을 함으로써 접착력이 증가된 것으로 판단된다.

4) Dose량이 증가할 수록 76°, 59°, 58.6°, 58.2°, 57.7°, 57.5°로 접촉각이 작아지는 것을 알 수 있었다. 이는 폴리이미드 표면이 개질되면서 물과의 친수성을 띄고, 표면 에너지 및 장력이 커지기 때문인 것으로 판단된다.

5) Cu/polyimide의 접착력은 dose량이 증가할 수록 30 gf/mm, 48 gf/mm, 52 gf/mm, 55 gf/mm, 59 gf/mm, 64 gf/mm로 peel strength 값이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 폴리이미드 계면에서의 물리적인 반응 및 화학적 반응에 의해 표면조도가 증가함에 따라 표면 에너지 및 장력이 커지고 소성변형량이 증가하여 이로 인해 접착력이 증가한다.

감사의 글

본 논문은 충북대학교 나노기술 전문 인력 양성사업단 산학협력연구비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski (eds) : Microelectronics Packaging Handbook, VNR, New York 673 (1989).
2. C. C. Chao, K. S. Scholz, J. Leibovitz, M. Cobarruias and C. C. Chung : IEEE Trans. Comp. Hybrids Manuf. Tech, **12**, 180 (1989).
3. C. W. Ho, D. A. Chance, C. H. Bajorek and R. E. Acosta : IBM J. Res. Develop., **26**, 286 (1982).
4. D. A. Doane and P. D. Franzon : Multichip Module Technologies and Alternatives, VNR, New York 403 (1993).
5. J. H. Lau : Handbook of Tape Automated Bonding, VNR, New York 1 (1992).
6. B. Chapman, Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons, New York (1980).
7. B. Navinlek, V. Marinkovic, M. Osredkar and G. Carter,

- Rad. Effects, **3**, 115 (1970)
8. C. J. Beevers and R. S. Nelson, *Phil. Mag.*, **8**, 1189 (1963).
 9. S. Han : Surface Modification of Polymers by Ion beam Irradiation, Yonsei Univ, Seoul (1999).
 10. A. D. G. Stewart, Ph. D. Thesis, Cambridge (1962) and *Proc. V. Int. Cong. on Electron Microscopy*, Philadelphia, Academic press, New York, D12 (1962).
 11. C. A. Chang, J. E. E. Baglin, A. G. Schrott and K. C. Lin, *Appl. Phys. Lett.*, **51**(2), 103-105 (1987).
 12. Y. Suzuki, M. Kusakabe, and M. Iwaki, *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, **B80/81**, 1067-1071 (1993).
 13. J. Kim, K. S. Kim and Y. H. Kim, *J. Adhesion Sci. Tech.*, **3**, 175 (1989).
 14. G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, John Wiley & Sons, New York (1992).
 15. H. Y. Lee, KAIST, *Mat. Sci. Eng.*, **A311**, 217 (2001).
 16. R. J. Good, *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, ed. K. L. Mittal (VSP BV, Urecht, Netherlands, 1993) p. 3-36.
 17. T. K. Jung, Y. H. Kim and J. Yu. K. *Vac. Sci.*, **26**(2), 71 (1993).
 18. M. L. Kaplan. S. R. Forrest. P. H. Schmidt and T. Vankatesan, *J. Appl. Phys.*, **55**, 732 (1984).
 19. W. J. Lee, Y. S. Lee, S. K. Rha, Y. J. Lee, K. Y. Lim, Y. D. Chung and C. N. Whang, *Adhesion and interface chemical reactions of Cu/Polyimide and Cu/TiN by XPS*, *Appl. Surf. Sci.*, **205**, 130 (2003).