

폴리이미드 종류에 따른 연성 동박 적층판의 부착력 연구

이재원, 김상호*

한국기술교육대학교 신소재공학과

Research on the Adhesion of Flexible Copper Clad Laminates According to Species of Polyimide

Jae Won Lee, Sang Ho Kim*

Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education,
Gajeonri 307 Byeongcheon Cheonan Chungnam, Korea

(Received 28 February 2005 ; accepted 4 April 2005)

Abstract

Flexible copper clad laminates (FCCL) fabricated by sputtering has advantages in fine pitch etching and dimensional accuracy than previous casting or laminating type FCCL, But its lower adhesion is inevitable technical challenge to solve for commercializing it. Chromium (Cr) which strongly reacts with O moiety was used as tie-coating layer in order to improve low adhesion between copper (Cu) and polyimide (PI). Sputtering raw polyimide (SRPI) and casting raw polyimide (CRPI) were used as substrates at this research. PI was pretreated by plasma before sputtering, and each sample was varied with RF power and Cr thickness on sputtering. Peel strength of the FCCL on SRPI was higher than that on CRPI. Adhesion had maximum value when 10 nm of Cr was deposited on SRPI by RF power of 50 W. It seems to be by the formation of Cu-Cr-O solid solution at the metal-PI interface.

Keywords : FCCL, SRPI, CRPI, Tie-coating layer, Peel strength

1. 서 론

Printed circuit board(PCB)란 전기가 통하지 않는 표면에 전도성 재료를 코팅하여 회로를 형성한 후 회로의 각 부분에 전자 제품을 탑재하는 곳으로 rigid 기판과 flexible 기판으로 대별된다. 이중 flexible printed circuit board(FPCB)는 유연한 성질로 전자기기를 이루는 회로나 기판이 고 집적화 되어지는 데에 있어서의 어려움을 해결하는 대안으로 부상하고 있다. 특히 FPCB에서의 핵심 부품인 flexible copper clad laminate(FCCL)는 polyimide (PI)에 Cu가 적층된 기판으로 기술적인 문제로 세계에서 몇몇 나라들에서만 생산 하고 있는 실정이다.¹⁻³⁾

요즈음 각광 받고 있는 sputtering에 의해 제조된 FCCL은 기존의 casting, laminating 공정에 의한 제품보다 미세 식각, 치수 정확성에서 우수하나 부착력에서 열세이므로 부착력 향상을 위한 기술 개발이 필요하다¹⁾.

고상 1과 고상 2의 adhesion strength 혹은 the work of adhesion(W_{ad})는 식 $W_{ad} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$ 로 정의 된다. γ_1 는 고상 1의 표면 에너지, γ_2 는 고상 2의 표면 에너지, γ_{12} 는 고상 1과 고상 2의 계면 에너지이다. FCCL에서 고상 1을 PI라 하고 고상 2를 금속이라 하였을 때 W_{ad} 를 높이는 방법은 γ_1 을 높이는 것과 γ_{12} 를 낮추는 방법 두가지로 나눌 수가 있다⁴⁾. γ_1 을 높이는 것은 PI의 분자 차원의 층에 의하여 결정되는 표면 성질에 관계되는 것으로 물질의 전체적인 성질을 변화시키기 않고도 표면 개질에 의하여 행할 수 있다. 이러한 표면 개질 방법으

*Corresponding author. E-mail : shkim@kut.ac.kr

로 화학적 처리, 화염처리, corona 처리, plasma 처리, U.V 처리 등이 연구되고 있다^{5,6}. 이중 plasma 처리는 대기압 plasma 또는 저압 plasma를 이용하여 PI의 C-O의 결합을 끊어 PI 기판에 O기를 많이 만들어 줌으로써 그 위에 코팅되는 금속과의 부착력을 향상시킨다. 따라서 O기를 많이 생성시킬 수 있는 plasma 개질 조건을 개발하여야 한다^{6,7}.

본 연구에서는 PI에 저압 plasma 처리를 하고, γ_{12} 를 낮추기 위해 PI의 표면 개질처리에 의해 생성된 O기와 반응성이 뛰어난 Cr을 PI와 Cu 사이에 증착하였다. 여기서 Cr은 γ_{12} 를 낮추는 역할 외에도 Cu의 PI내로의 확산을 방지하여 계면에서 Cu_2O 의 형성으로 인한 부식을 방지하는 역할을 한다⁴.

2. 실험 방법

기판으로는 Sumitomo 사의 sputtering raw polyimide (SRPI)와 Espanex 사의 casting raw polyimide (CRPI)를 사용하였다. 그리고 전도체와 FCCL의 부착력을 향상 시키기 위한 tie-coating층으로써 증착되어지는 물질로는 각각 RND Korea사의 99.99% 순도인 Cu target과 Cr target을 사용하였다.

PI의 plasma 개질 처리는 160 mTorr 압력에서 20 W의 RF power로 10분간 하였으며, 표면처리 gas로는 70% Ar/30% O₂의 혼합 gas의 유량을 42 sccm으로 하여 사용하였다.

표면 처리된 PI에 Cr과 Cu를 증착하기 위한 장비로는 RF magnetron sputter를 사용하였다. sputtering 조건은 5.0×10^{-3} Torr의 압력에서 Ar의 유량을 35 sccm으로 하여 SRPI와 CRPI 각각에 RF power를 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 W로 변화시켜 Cr을 30초, 그 위에 Cu를 350 nm의 두께로 증착하였다. 표 1은 RF power를 20, 50, 100, 150, 200, 250, 300 W로 Cr을 30초동안 증착한 sample을 Tencor사의 P-2 long scan profiler를 사용하여 두께를 측정된 결과이다.

완성된 FCCL은 peel test를 할 때 metal층을 PI와 분리하여 grip에 고정시킨다. 이때 sample을 peeling (metal층의 끝을 살짝 벗겨냄) 하게 되는데 증착되어진 sample은 peeling하기에는 얇으므로 본 실험에서는 Ni을 20 μ m 도금한 후 IPC specification에 따라 90° peel test를 하였다⁸. Testing machine으로

Table 1. Thickness of Cr layer sputtered for 30 sec at different RF power

RF power(W)	20	50	100	150	200	250	300
Thickness(nm)	5	10	18	24	30	35	40

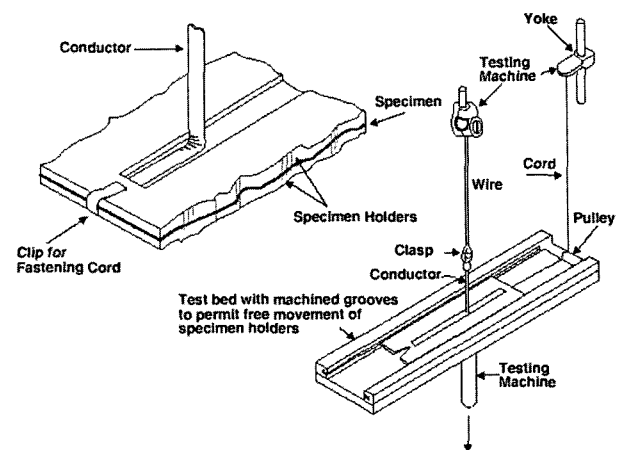


Fig. 1. Schematic of peel test apparatus.

는 crosshead auto graphic type, peeling하기 위해 쓰이는 sample cutter로는 Model No. JDC-50, test fixture로는 sliding plate type를 각각 사용하였다. test되는 sample의 폭을 12.7 mm, metal층이 벗겨지는 속도는 50.8 mm/minute로 하였다. 측정 되어진 peel strength의 단위는 g/mm로 나타내어지며, 이것은 average load per metal width를 뜻한다. 그림 1은 peel test할 때의 모식도를 나타낸 것이다⁸.

SRPI와 CRPI의 표면 형상은 SEM(X1000)으로 관찰 하였으며, SRPI와 CRPI의 각각에 Cr을 200 W의 RF power로 30 nm 두께로 증착한 Cr의 표면 형상과 RF power 50 W에서 Cr을 10 nm 두께로 증착한 Cu의 표면 형상, 200 W에서 30 nm 증착한 FCCL의 Cu 표면을 FESEM으로 관찰하였다. SRPI와 CRPI위에 RF power 50 W에서 Cr의 두께를 10 nm로 증착한 FCCL과 SRPI위에 200 W에서 30 nm 증착한 FCCL의 AES depth profile을 통해 O기의 활성화 정도와 Cr과 Cu의 고용 상태를 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 2는 SRPI와 CRPI 각각의 위에 Cr의 증착시 RF power와 Cr의 두께를 다양화 하여 peel test를 한 결과를 나타낸 것이다. SRPI로 제조된 FCCL이 CRPI로 제조된 FCCL보다 부착력이 우수하였으며, SRPI로 제조된 FCCL은 Cr층이 10 nm(RF power: 50W)일 때 부착력이 145 g/mm로 최대값을 보였고 그 이상에서는 직선적으로 감소하였다. 반면 CRPI로 제조된 FCCL은 Cr층의 두께가 10 nm(RF power: 50 W)에서 30 nm(RF power: 200 W)로 두꺼워 질수록 부착력이 직선적으로 증가하다가 30 nm에서 95 g/mm로 최대값을 보였고, 그 이상에서는 감소하였다.

그림 3은 CRPI와 SRPI 표면의 SEM 분석을 한 것으로 표면 형상의 차이점을 발견할 수 없었다. 그림 4는 Cr을 200 W의 RF power로 30 nm의 두께로 SRPI와 CRPI위에 증착하여 FESEM으로 표면을 관찰한 것으로 두 sample 모두 sputter된 입자가 둥근 형태로 미세하게 밀집되어 있는 조직을 가지고 있었다. 그러므로 CRPI로 만든 FCCL의 부착력이

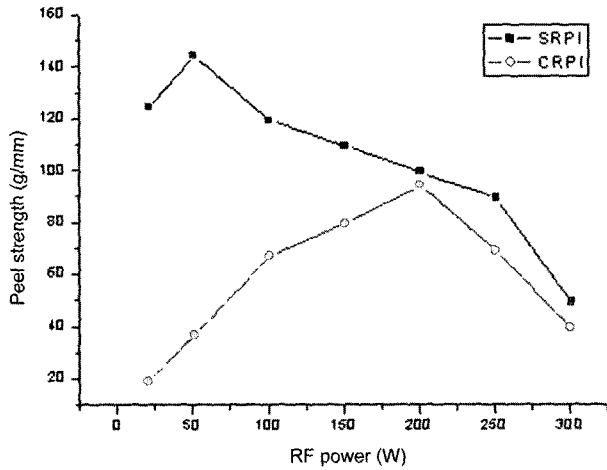


Fig. 2. Dependence of peel strength on the RF power used at Cr sputtering on SRPI and CRPI.

SRPI로 만든 FCCL보다 낮은 이유가 PI 표면의 형상이나 증착 되어진 Cr 입자의 형상 때문이 아님을 알 수 있었다.

그림 5는 SRPI와 CRPI의 분자 구조를 나타낸 것으로 SRPI는 ODA 부분의 벤젠 고리 사이에 O기가 약한 결합을 하고 있어서 표면 개질 처리시 벤젠 고리와 연결이 끊어져 금속과의 결합을 용이하

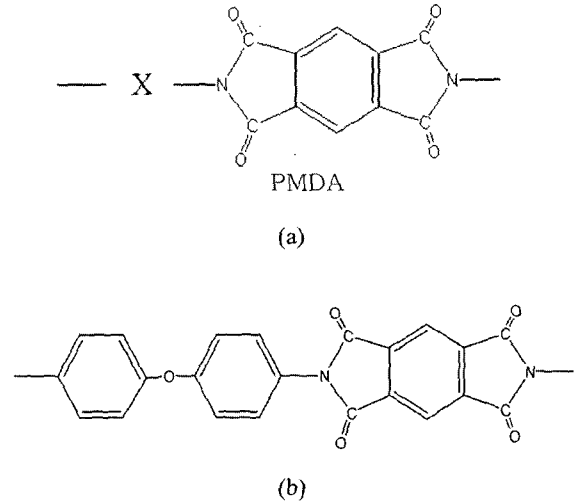
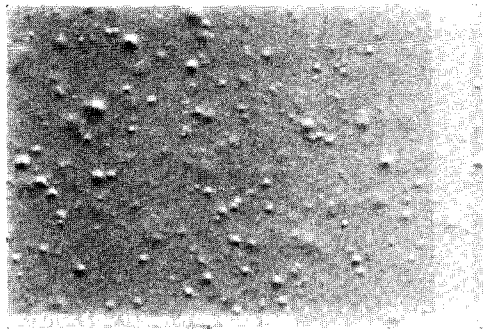
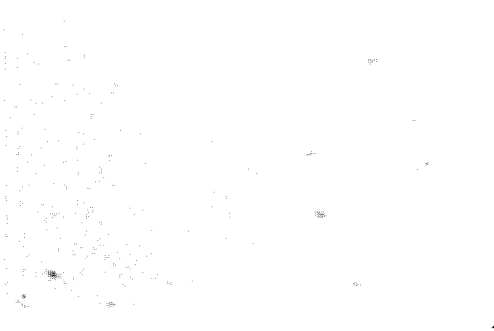


Fig. 5. Molecule Structure of the (a) CRPI, (b) SRPI.

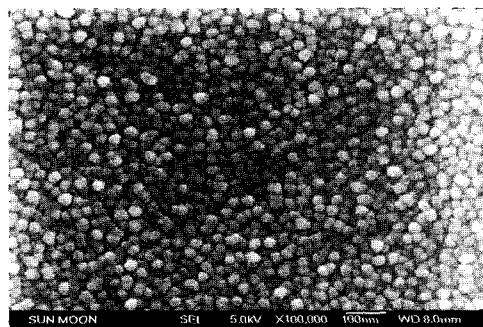


(a)

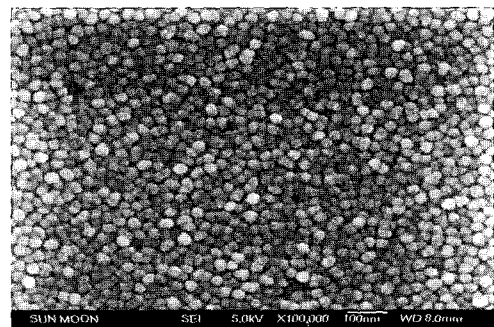


(b)

Fig. 3. SEM surface image (X1000) of (a) CRPI, (b) SRPI.



(a)



(b)

Fig. 4. FESEM surface image of Cr (30 nm) sputtered at RF power 200 W on (a) CRPI, (b) SRPI.

게 하는 구조를 가진 반면, CRPI는 SRPI 구조와는 다르게 벤젠 고리의 에테르 결합이 아닌 casting에 적합한 구조인 내구성이 향상된 구조로 되어 있다고 알려져 있다. 이 구조는 SRPI 구조에 비해 O기의 형성이 용이하지 않거나, 벤젠 고리 사이의 O기가 존재 하지 않아서 개질 처리시 표면 활성이 어려우므로 부착력이 낮은 것으로 사료 된다. 즉 개질 처리시 SRPI가 CRPI보다 γ_1 을 높이는 데 있어서 더 용이한 구조를 가지고 있다.

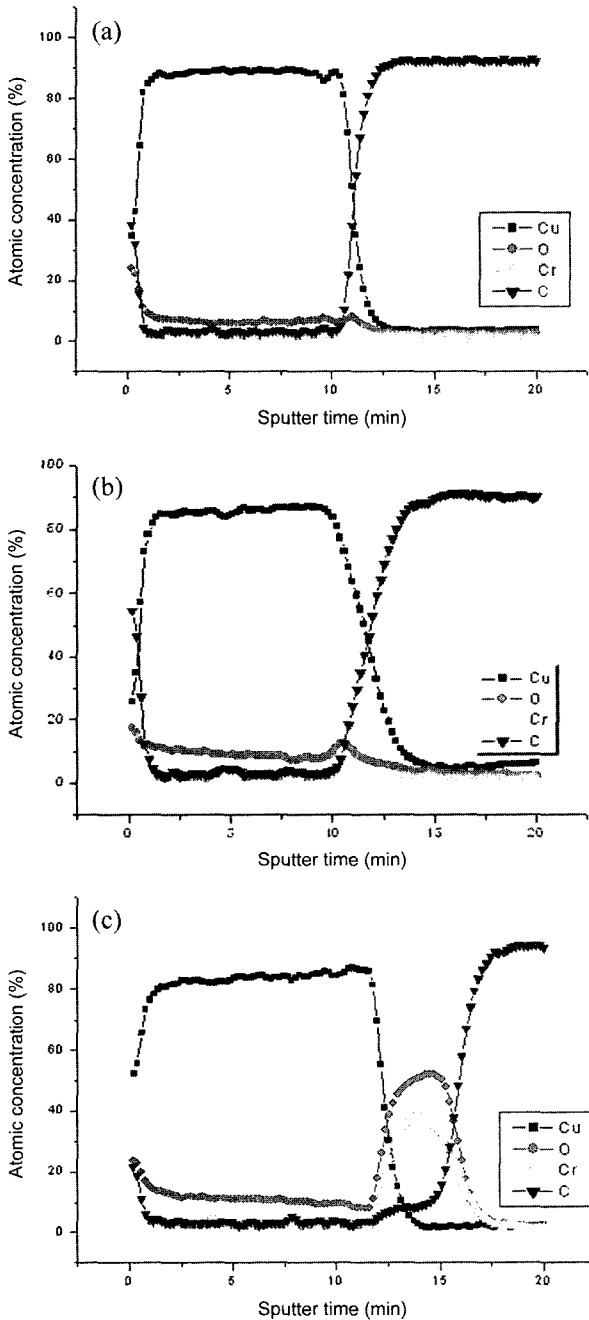


Fig. 6. AES depth profile of FCCL with (a) Cr of 10 nm (RF power: 50 W) on CRPI (b) Cr of 10 nm (RF power: 50 W) on SRPI (c) Cr of 30 nm (RF power: 200 W) on SRPI.

Satoru Iwamori의 논문에서도 벤젠 고리 사이에 O기가 존재하는 PMDA ODA PI와 BPDA ODA PI는 산소 분위기에서 plasma 개질 처리를 하였을 때 높은 부착력을 보였지만, 벤젠 고리 사이에 O기가 존재하지 않는 BPDA PDA는 개질 처리 후에도 낮은 부착력을 보였다⁷⁾.

그림 6은 CRPI와 SRPI위에 Cr을 50 W의 RF power로 10 nm 증착한 FCCL과 SRPI위에 Cr을 200W에서 30 nm 증착한 FCCL의 AES depth profile을 나타낸 것이다. SRPI의 경우 PI와 metal층의 경계에서 O가 뚜렷하게 관찰 되지만, CRPI의 경우 거의 관찰되지 않았다. 즉 plasma 개질 처리시 SRPI가 CRPI보다 O기의 활성화가 더 잘 되어졌다. (b)에서 Cr이 관찰되지 않은 것은 그림 7의 Cr-Cu 이원 상태도에서 Cr과 Cu는 전을 고용체를 이룬다는 것에 착안했을 때 낮은 RF power와 얇은 Cr의 두께로 인하여 Cr층의 전 지역에 Cu가 확산하여 O-Cr-Cu 화합물을 이룬 것으로 판단된다⁹⁾. SRPI위에 Cr을 200 W에서 30 nm 증착한 FCCL은 높은 RF power로 인한 밀집된 Cr 입자들과 그 입자들의 두꺼운 층으로 인해 Cu가 Cr층의 전 지역에 확산하지 못하여 O-Cr-Cu가 Cr의 모든 층에서 형성되지 못하기 때문에 Cr층에서 Cr 혹은 Cr-O 형태로 존재하는 Cr의 여분이 발견 되었다. 이 결과를 통해 Cr tie-coating층이 모두 O-Cr-Cu가 형성될 수 있는 증착 조건이 FCCL의 부착력 향상을 위해 요구됨을 알 수 있었고, 본 실험에서는 SRPI위에 RF power 50 W에서 Cr을 10 nm 증착하였을 때 이것을 만족시켰다. Russell의 논문에서 SiO₂ 위에 Cr/Cu bilayer를 증착한 후 400°C 이상의 온도로 annealing시 Cr이 Cu쪽으로 확산을 하여 계면에서의 Cr의 감소로 부착력이 감소되는 것에 반해 Cr-

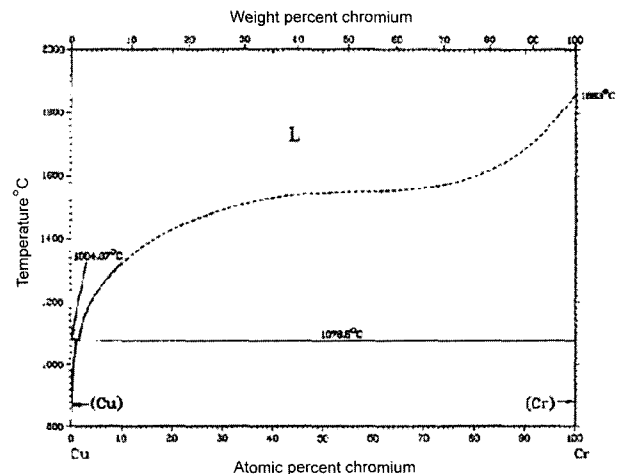


Fig. 7. Two phase equilibrium diagram of Cr and Cu.

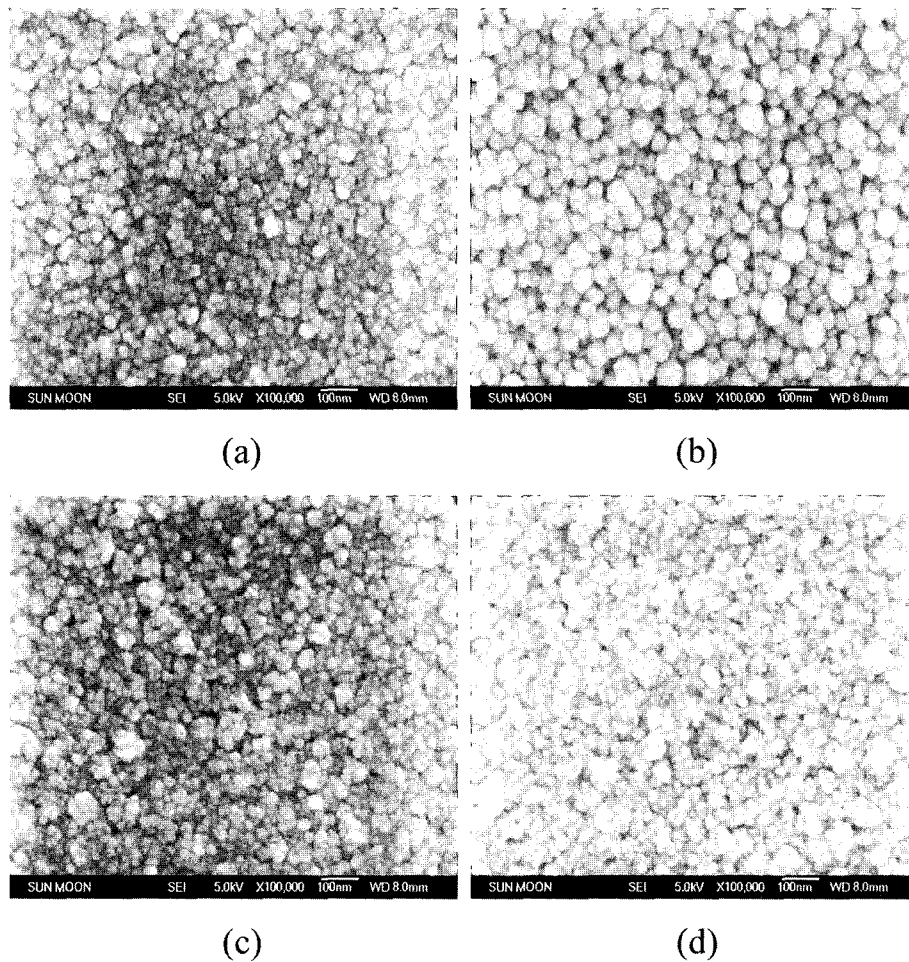


Fig. 8. FESEM surface image of Cu on (a) Cr of 10 nm (RF power: 50 W) on CRPI, (b) Cr of 30 nm (RF power: 200 W) on CRPI, (c) Cr of 10 nm (RF power: 50 W) on SRPI, (d) Cr of 30 nm (RF power: 200 W) on SRPI.

Cu alloys를 증착한 후 400°C 이상의 온도로 annealing시 Cr의 석출물에 의해 부착력이 증가한다는 연구 결과가 있었다¹⁰⁾. 즉 Russell은 계면에서의 Cr의 많은 양과 Cr 석출물의 존재가 부착력 향상에 크게 영향을 미친다고 주장하고 있지만, 이와는 다르게 본 연구에서는 Cr층의 전 범위에 걸친 O-Cr-Cu 화합물의 형성이 요구 되었다.

그림 8은 SRPI와 CRPI 각각에 RF power를 50 W로 하여 Cr을 10 nm, RF power를 200 W로 하여 Cr을 30 nm 증착한 후 350 nm의 Cu를 증착한 FCCL의 표면을 FESEM으로 관찰 한 것이다. CRPI에 Cr을 30 nm의 두께로 증착한 FCCL의 Cu 표면은 Cr 증착층의 형상을 따라 둥근 형태로 성장한 반면, 다른 sample들은 PI의 형상을 따라 편평하게 성장 하였다. 그 이유는 Cr 증착층이 10 nm일 때 Cr의 형상이 Cu에 영향을 주기에는 너무 얇아서 SRPI와 CRPI 모두 증착되는 Cu 입자들이 PI의 형상을 따라 성장하고, SRPI의 경우 개질 처리시 PI에 있는 O기가 크게 활성화 되어 Cr층이 30 nm로

두꺼워지더라도 O기가 Cu 입자들의 결정 성장에 영향을 주어 PI의 형상을 따라 성장하지만, CRPI의 경우 개질 처리시 PI에 있는 O기의 활성화가 용이하지 못하여서 Cr층이 30 nm로 두꺼우면 Cu 입자들이 Cr 증착층의 형상을 따라 성장한 것으로 생각된다.

4. 결 론

RF magnetron sputter로 제조된 FCCL의 부착력 향상을 목적으로 PI의 종류, Cr tie-coating 층의 증착 조건을 변수로 하여 실험 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

(1) SRPI와 CRPI의 개질 처리시 SRPI의 경우 O기가 활성화 되는 것에 반해 CRPI는 O기가 활성화 되지 못하여서 SRPI로 제조된 FCCL이 CRPI로 제조된 FCCL보다 부착력이 우수하였다.

(2) SRPI로 제조한 FCCL에서 Cr층의 두께가 10 nm(RF power: 50 W)일 때 부착력이 145 g/mm로

최대값을 보였으며 이 증착 조건은 Cr층의 전 지역에서 O-Cr-Cu의 강한 결합력을 가진 화합물이 만들어 질 수 있는 조건이다.

(3) AES depth profile에서 SRPI 위에 RF power 50W에서 10 nm의 Cr을 증착한 FCCL은 CRPI위에 같은 조건으로 증착한 FCCL보다 계면에서 O가 더 넓은 범위에서 발견되었으며, Cr층의 전 지역에서 O-Cr-Cu의 강한 결합력을 가진 화합물이 만들어져 계면에서 Cr이 발견되지 않았다.

후 기

본 연구는 대전, 충남 지방 중소기업청의 지원금에 의해 진행하였다.

참고문헌

1. "Weekly Electronics Information", Electronics Information, 7(4) (2004) 1.
2. F. Barlow, A. Lostetter, A. Elshabini, *Microelectronics Reliability*, 42(7) (2002) 1091.
3. S. S. Jo, Y. H. Kim, *Journal of the Micro-Electronics & Packaging Society*, 10(2) (2003) 39.
4. E. Kondoh, *Thin Solid Films*, 359(2) (2000) 255.
5. H. G., Kim, B. J. Lee, J. T. Kim, Y. B. Kim, D. C. Lee, *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, 11(5) (1998) 340.
6. S. J. Park, K. S. Cho, S. H. Kim, *HWAHAK KONGHAK*, 40(5) (2002) 613.
7. I. Satoru, M. Takehiro, F. Shin, N. Shouhei, S. Kazufuyu, F. Nobuhiro, *Vaccum*, 51(4) (1998) 615.
8. "IPC-TM-650 Test Methods Manual", the Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits 2215 Sanders Road Northbrook, IL 60062-6135.
9. E. A. Brandes, G. B. Rrook, "Smithells Metals Reference Book", Seventh Edition. (1992).
10. S. W. Russell, S. A. Rafalski, R. L. Spreitzer, J. Li, M. Moinpour, F. Moghadam, T. L. Alford, *Thin Solid Films*, 262 (1995) 154.