

Cu/CuO/Polyimide 시스템의 접착 및 계면화학 반응

이경운 · 채홍철 · 최철민 · 김명환[†]

충북대학교 공과대학 신소재공학과

Adhesion and Interface Chemical Reactions of Cu/CuO/Polyimide System

K. W. Lee, H. C. Chae, C. M. Choi and M. H. Kim[†]

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

(2006년 12월 6일 받음, 2007년 1월 22일 최종수정본 받음)

Abstract The magnetron reactive sputtering was adopted to deposit CuO buffer layers on the polyimide surfaces for increasing the adhesion strength between Cu thin films and polyimide, varying O₂ gas flow rate from 1 to 5 sccm. The CuO oxide was formed through all the O₂ gas flow rates of 1 to 5 sccm, showing the highest value at the 3 sccm O₂ gas flow rate. The XPS analysis revealed that the Cu₂O oxide was also formed with a significant ratio during the reactive sputtering. The adhesion strength is mainly dependent on the amount of CuO in the buffer layers, which can react with C-O-C or C-N bonds on the polyimide surfaces. The adhesion strength of the multi-layered Cu/buffer layer/polyimide specimen decreased linearly as the heating temperature increased to 300°C, even though there showed no significant change in the chemical state at the polyimide interface. This result is attributed to the decrease in surface roughness of deposited copper oxide on the polyimide, when it is heated.

Key words CuO, buffer layer, adhesion strength, chemical state.

1. 서 론

폴리이미드(polyimide)는 기계적 강도, 전기적 특성, 내화학약품성, 내방사성등에도 뛰어나고 열적, 화학적 안정성, 낮은 유전상수, 높은 전기적특성, 평면적인 구조, 큰 유연성을 가지면서도 성형재료, 복합재료, 필름이나 코팅으로서 가공이 용이한 특성이 있고, 이러한 특성 때문에 폴리이미드는 컴퓨터프린터 회로기판(다층)이나 혼성IC기판, TAB(Tape Auto Bonding), FPCB(Flexible Printed Circuit Board) 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2)} 특히 반도체 패키지는 제조공정상 폴리이미드 기판에 금속박막 배선을 형성하여 이루어지기 때문에 수많은 금속박막/폴리이미드 계면을 함유하고 있다. 그러나 폴리이미드 표면에 극성기가 없기 때문에 금속과의 접착력이 떨어져 필름과 금속간의 박리가 일어나 접착력 향상이 절실히 요구되고 있다.

이러한 금속박막과 폴리이미드기판의 접착력을 향상시키기 위해 다양한 연구가 진행되어왔고, 이중 폴리이미드

드 표면을 이온 임프란테이션등을 이용한 개량화(modification)시키는 방법이 널리 연구되어 왔고,^{3,4)} 금속박막과 폴리이미드 기판사이에 Cr, Ni등 금속박막을 buffer layer로 이용하는 연구도 이루어지고 있다.^{5,6)}

본 연구에서는 Cu박막과 폴리이미드 기판사이에 접착력을 향상시키고자 두 소재에 모두 접착력이 좋을 것으로 예상되는 CuO 화합물을 두 소재사이에 buffer layer로서 적용하였다. 그리하여, 산소유량을 변수로 마그네트론 반응성 스퍼터링에 의한 CuO buffer layer 제조, Cu/buffer layer/polyimide 시스템에서의 접착력의 변화 및 폴리이미드의 계면에서의 화학결합 상태의 변화에 대하여 조사하였고, 또한 열처리 온도에 따른 Cu/buffer layer/polyimide 다층박막 구조의 열적 안정성을 박막의 특성조사를 통해 연구하였다.

2. 실험 방법

CuO buffer layer를 증착시킬 기판으로는 필름 형태로 완전히 curing된 50 μm 두께의 직사각형(25×45 mm)의 PMDA-ODA(Pyromellitic Dianhydride Oxydianiline: DuPont사의 Kapton E) 폴리이미드가 사용되었고, 폴리

[†]Corresponding author

E-Mail : myunghan@chungbuk.ac.kr (M. H. Kim)

이미지기판 표면의 불순물 및 수분제거를 위해 에틸알코올로 세척 후 초음파 세척기에서 30분간 세척을 한 후 진공상태(10^{-6} torr)에서 100°C 로 30분동안 유지시켜 주었다. 이 폴리이미드 기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 CuO buffer layer 및 Cu박막을 증착시켰고, 타겟은 직경 5.08 cm(2인치)의 고순도(5N) Cu 타겟을 사용하였다. CuO의 증착은 진공 챔버내의 초기진공을 5×10^{-6} torr 이하로 하여 기판의 불순물 및 산소를 완전히 제거한 후 또한 접착력 향상을 위해 100°C 로 30분간 유지시킨 후, 최적의 CuO형성을 위하여 30분간 free sputter한 후에 폴리이미드 기판 위에 증착하였다. 증착시 DC power는 120 W로 제어하였으며 CuO 박막은 산소의 유량을 1~5 sccm으로 변화를 주어 3 Å/sec의 증착속도로 총 500 Å 두께로 증착하였으며, Cu 박막은 5 Å/sec의 증착속도로 총 2500 Å 두께로 증착하였다. 또한, 다층박막구조의 열적 안정성을 조사하기 위해 상기의 조건에서 제조된 시료를 진공챔버 안에서 100, 200 및 300°C 의 온도로 각각 2시간 열처리를 행한 후 박막의 특성을 조사하였다.

폴리이미드위에 증착된 박막층의 두께 및 형상은 고분해능 SEM(LEO-1530FE)과 AFM(Park Scientific Instrument사의 Nano scope IIIa)을 이용하여 분석되었고, Cu/buffer layer/polyimide 다층박막의 접착력은 90° peel tester를 사용하여 측정되었다. 또한, 폴리이미드 표면에서의 화학결합 상태는 Mg-K α X-ray source(1253.6 eV)를 사용하는 XPS(VG사의 ESCALAB 210 system)와 FT-IR(FTS-175C)에 의해 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응성 스퍼터링(reactive sputtering)에 의한 CuO buffer layer 제조

폴리이미드와 Cu의 접착력 향상을 위해 반응성 스퍼터링에 의해 폴리이미드 표면에 CuO buffer layer를 제조하고자 하였다. 그러나 이러한 CuO buffer layer를 제조하기 위한 반응성 스퍼터링에서는 CuO와 아울러 Cu_2O 가 동시에 생성되고⁷⁾ 이 CuO는 Cu_2O 에 비해 폴리이미드와 접착력이 매우 우수하여²⁾ 최대의 CuO화합물 생성을 위한 산소유량의 조건을 얻는 것이 필요하다.

폴리이미드위에 증착된 copper oxide buffer layer의 두께 및 거시적 결정성장을 조사하기 위하여 고분해능 SEM을 이용하였다. Fig. 1의 사진은 폴리이미드위에 buffer layer를 증착한 후 취성 파괴하여 얻은 단면을 보여주는 것으로 제조된 박막의 정확한 두께 및 결정의 성장을 관찰할 수 있다. 여기서 박막층은 CuO 및 Cu_2O 를 포함하는 2개 이상의 상으로 구성되어 있음에도 불구하고, 마치 한 개의 상이 성장한 것과 같이 폴리이미드 표

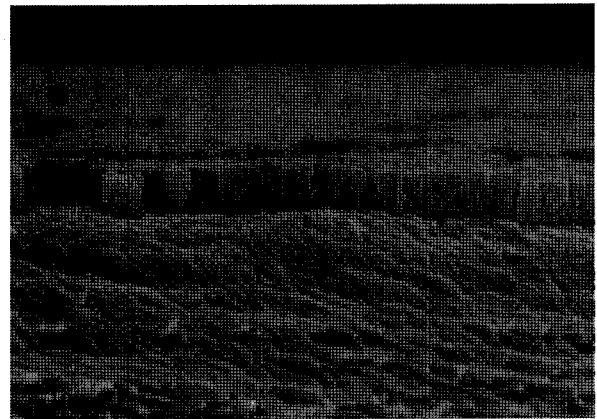


Fig. 1. The SEM micrograph of the fractured vertical cross-section of Cu/CuO/Polyimide thin film.

면에 수직인 방향으로 주상정의 형태로 성장하고 있다.

3.2 Cu/buffer layer/polyimide시스템의 접착력

폴리이미드 표면에 buffer layer로서 CuO를 500 Å 두께로 증착후 이 위에 2500 Å 두께의 Cu를 증착한 후, 90° peel strength tester에 의한 접착력 측정을 위해 다시 이 시편을 전해도금에 의해 총 8 μm 의 Cu를 도금하였고, 이 시편을 이용하여 접착력을 측정하였고, Fig. 2에 그 결과가 나타나 있다. 여기서 접착력은 산소의 유량이 1 sccm($\text{O}_2/\text{Ar}=4\%$)일 때 pristine에서의 접착강도 40 gf/mm^2 보다 훨씬 큰 50 gf/mm^2 의 값을 나타냈고, 산소유량이 2 sccm($\text{O}_2/\text{Ar}=8\%$)으로 증가할 때 55 gf/mm^2 으로 증가하였고, 3 sccm($\text{O}_2/\text{Ar}=12\%$)일때는 56 gf/mm^2 로 최대값을 보인후 산소유량이 4($\text{O}_2/\text{Ar}=16\%$) 및 5 sccm($\text{O}_2/\text{Ar}=20\%$)으로 증가할 때는 각각 53 및 51 gf/mm^2 로 오히려 감소되는 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 산소유량에 따라 생성된 CuO 및 Cu_2O 화합물의 함

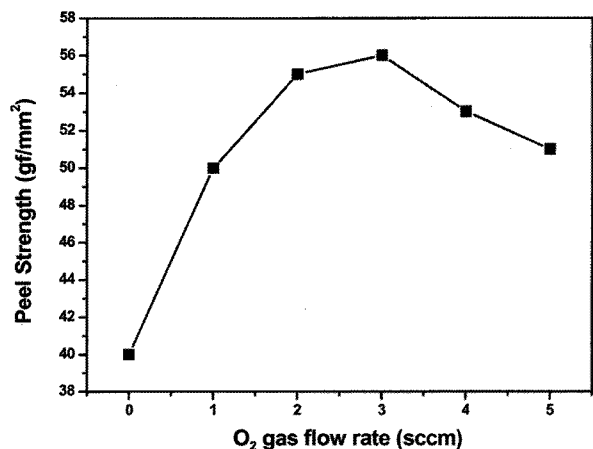


Fig. 2. The change of peel strength as a function of O₂ gas flow rate.

량 변화에 기인하며, 이후의 XPS분석 결과는 이를 입증하고 있다.

3.3 폴리이미드 계면의 화학적상태

Cu/buffer layer/polyimide 시스템에서 buffer layer 제조 시 사용된 산소유량에 따른 접합력의 변화를 규명하기 위해 XPS에 의한 폴리이미드 계면의 화학결합 상태가 분석되었다. 접착력 시험 후 buffer layer와 폴리이미드는 경계면에서 분리되고(peeled-off), 분리된 폴리이미드 계면에서의 화학결합 상태가 분석되었다. Fig. 3은 산소유량에 따른 wide scan XPS-spectra를 보여주고 있는데, 여기에서 933.6, 531, 401, 335 및 284.6 eV 결합에너지에서 각각 Cu_{2p} , O1s, N1s, Cu LMM 및 C1s 피크가 나타나고 있고, 산소유량에 따른 이들 피크의 변화는 매우 미미하였다. Table 1은 Fig. 3의 spectra에 나타난 Cu, C, O 및 N 원소의 상대적 조성비(relative elemental ratio)를 XPS에 의해 구하여 나타낸 결과로, 여기서 폴리이미드 표면에 buffer layer를 증착시킴에 따라 폴리이미드 계면에는 Cu 및 O가 큰 폭으로 증가하고 동시에 C이 상대적으로 큰 폭으로 감소하였으나, 산소유량의 변

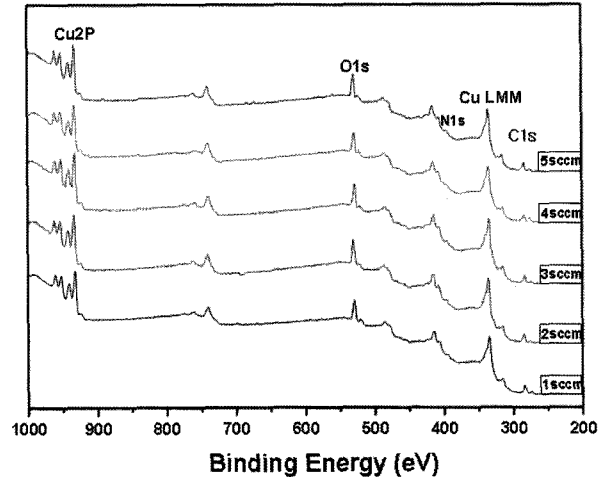


Fig. 3. The wide scan XPS-spectra on the peeled polyimide surfaces as a function of O_2 gas flow rate.

화에 따른 각 구성원소의 상대적 조성 변화는 크지 않았다.

Figs. 4 및 5는 각각 C1s 및 O1s XPS-spectra로,

Table 1. The elemental ratios on the peeled polyimide surface as a function of O_2 gas flow rate.

Sample	Elemental ratio(at.%)			
	Cu	C	N	O
Pristine	-	77.7	7.4	15.0
1	33.6	25.9	8.2	32.3
2	35.7	22.4	8.1	33.8
3	35.0	23.9	6.2	34.9
4	36.2	24.1	7.1	32.6
5	39.3	19.4	8.2	33.5

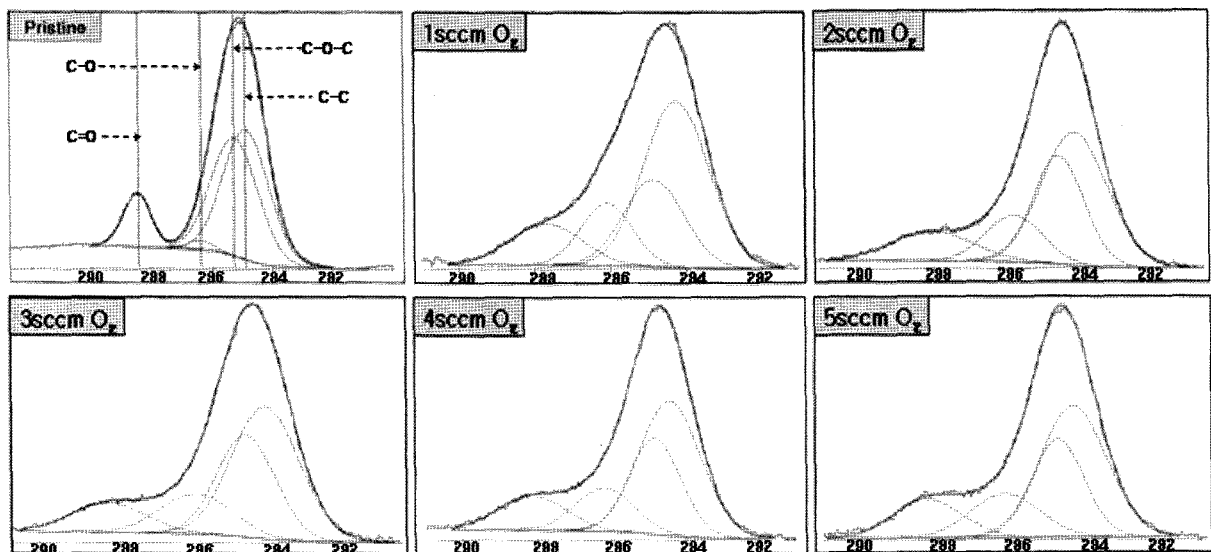


Fig. 4. The C1s-XPS spectra on the peeled polyimide surfaces as a function of O_2 gas flow rate.

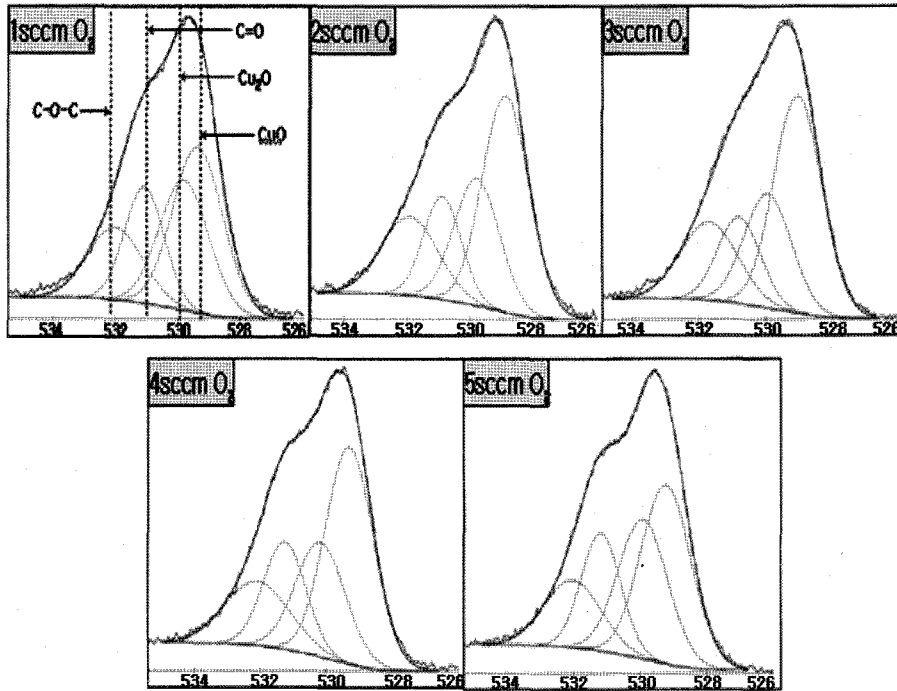


Fig. 5. The O1s-XPS spectra on the peeled polyimide surfaces as a function of O₂ gas flow rate.

Table 2. The binding component ratios on the peeled polyimide surfaces as a function O₂ of gas flow rate obtained from the C1s XPS spectra.

Sample	Binding component ratio(%)			
	C-C (284.6 eV)	C-O-C or C-N (285.6 eV)	C-O (286.4 eV)	C=O (288.5 eV)
Pristine	45.4	41.2	1.7	11.7
O ₂ gas flow rate (sccm)				
1	48.6	23.5	14.8	13.1
2	45.2	28.6	13.7	12.4
3	44.1	29.3	14.3	12.3
4	45.5	27.3	14.2	12.8
5	47.6	26.4	13.1	12.9

Table 3. The binding component ratios on the peeled polyimide surfaces as a function of O₂ gas flow rate obtained from the O1s XPS spectra.

Sample	Binding component ratio(%)			
	CuO (529.4 eV)	Cu ₂ O (530.5 eV)	C=O (531.2 eV)	C-O-C or C-N (533.2 eV)
O ₂ gas flow rate (sccm)				
1	35.5	27.7	19.7	17.1
2	41.4	24.0	16.1	18.5
3	43.4	22.5	15.4	18.7
4	41.6	23.2	18.8	16.4
5	36.8	28.4	19.1	15.7

Fig. 4에서 C1s의 스펙트럼은 charge effect 때문에 약 8 eV 낮은 에너지 쪽으로 변환되었고, 284.6 eV에서는 C-C, 285.6 eV에서는 C-O-C 또는 C-N, 286.4 eV에서는 C-O, 288.5 eV에서는 C=O의 결합을 확인할 수 있었다. Fig.

5는 O1s의 XPS-spectra로 529.6 eV, 530.3 eV, 531.2 eV 및 533.2 eV에서 각각 CuO, Cu₂O, C=O 및 C-O-C의 화학적 결합형태를 알 수 있었다. Table 2 및 3은 각각 C1s 및 O1s-spectra에 보이는 여러 화학결합 피크에 대

한 deconvolution 결과로 각각 화학결합 구성요소의 상대적 조성비를 보여주고 있다. Table 2에서는 반응성 스퍼터링에 의해 생성된 buffer layer로 인해 폴리이미드 계면의 C1s 화학결합 상태에 큰 변화가 있음을 보여주고 있다. 즉, 폴리이미드의 주요 화학결합 형태인 C-O-C 또는 C-N 결합의 큰 감소와 C-O 결합의 대폭적인 증가가 관찰되고 있다. 이는 buffer layer내에 생성된 다량의 CuO 및 Cu_2O 가 C-O-C 또는 C-N 결합과 반응하여 Cu-O-C 또는 Cu-N-O 화합물을 형성하는데^{8,9)} 기인하는 것으로 사료되며, 산소유량에 따른 이들 결합의 조성비의 변화는 buffer layer내의 CuO와 Cu_2O 의 조성비의 변화에 기인한다. Table 3은 산소유량에 따른 O1s-spectra 내의 여러 주요 화학결합 구성요소의 상대적인 조성비를 나타내 주고 있다. 여기서, 산소유량이 1 sccm($\text{O}_2/\text{Ar}=4\%$)에서 3 sccm($\text{O}_2/\text{Ar}=12\%$)으로 증가할 때 CuO조성비는 증가하나 Cu_2O 조성비는 감소하여 그 차이는 최대 크게 되고, 이어 산소유량이 4($\text{O}_2/\text{Ar}=16\%$) 및 5 sccm($\text{O}_2/\text{Ar}=20\%$)으로 증가함에 따라 이번에는 CuO조성비는 감소하나 Cu_2O 조성비는 증가하여 그 차이가 감소함을 보여 주고 있다. Fig. 6은 산소유량에 따른 CuO의 상대적 조성비의 변화를 나타낸 것으로 이 그래프는 Fig. 2의 산소유량에 따른 집착력의 변화를 나타내는 그래프와 매우 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 buffer layer에서 CuO의 함량이 폴리이미드와의 집착력을 좌우하는 주요인자임을 보여 주는 것이다.

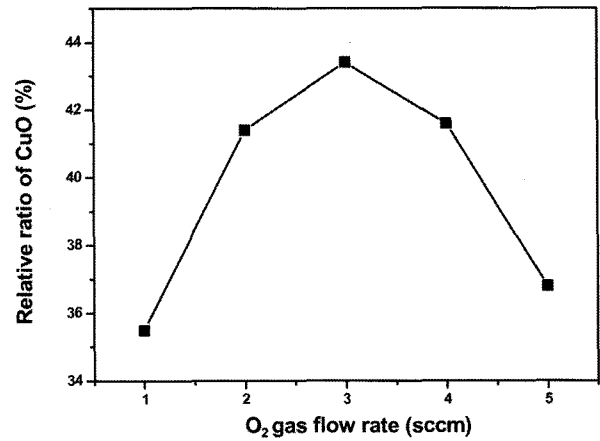


Fig. 6. The change of the binding component ratio of CuO in the deposited buffer layers as a function of O_2 gas flow rate.

3.4 Cu/buffer layer/polyimide 시스템의 열적 안정성

반응성 스퍼터링에 의해 제조된 Cu/buffer layer/polyimide 다층박막을 진공 챔버 안에서 각각 100, 200 및 300°C 의 온도에서 2시간 열처리를 한후, AFM, FT-IR, peel strength tester를 통하여 특성을 조사하였다. Fig. 7은 폴리이미드 표면에 증착된 buffer layer의 형상을 보여주는 AFM 이미지이다. 여기서 박막의 표면조도가 열처리 온도의 상승에 따라 다소 감소하고 있는데, 이는 열처리 온도가 상승함에 따라 Cu_2O 가 CuO로 바뀌면서 입자가 미세화되는데서⁷⁾ 그 원인을 찾을 수 있다. 열

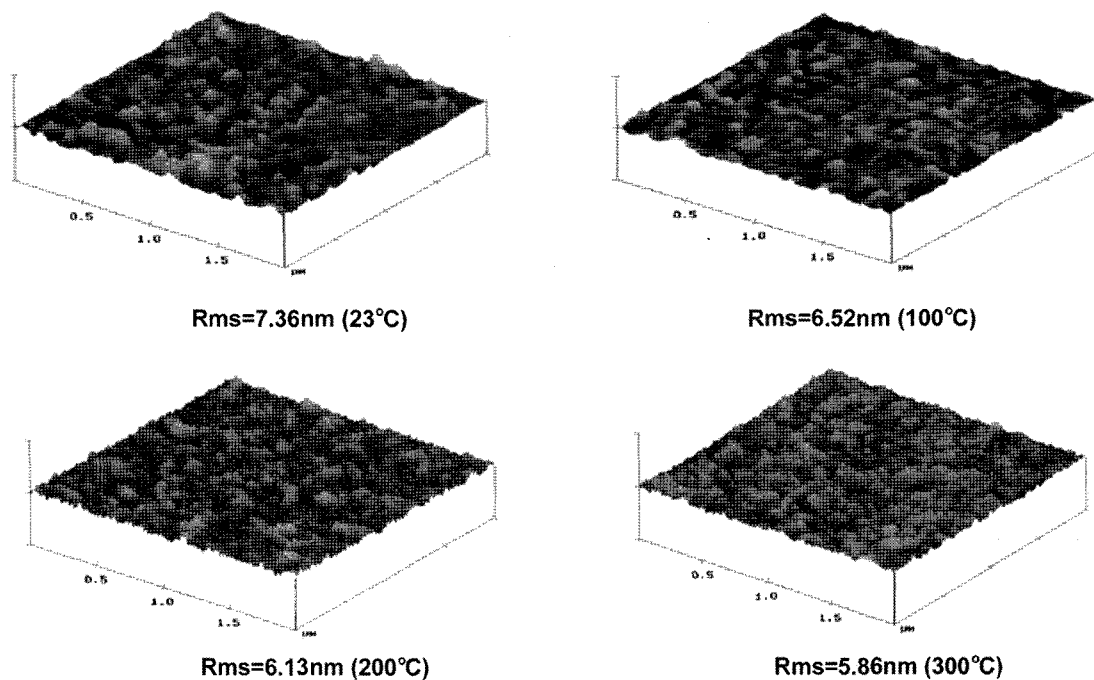


Fig. 7. The AFM image of the buffer layer deposited on the polyimide as a function of heat-treating temperature.

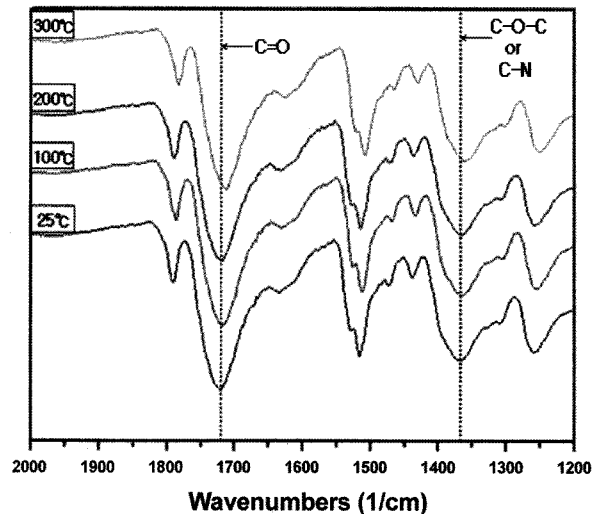


Fig. 8. FT-IR spectra of PMDA/ODA based polyimide films in the Cu/CuO/Polyimide multi-layered structure as a function of heat-treating temperature.

처리가 폴리이미드의 화학결합 상태에 주는 영향을 조사하기 위해 FT-IR 투과도(transmittance)를 측정하였고, 측정된 투과도로부터 흡수계수를 계산한 후 이를 Fig. 8에 나타내었다. 흔히 알데히드, 케톤, 에스테르 등과 같은 카보닐 화합물은 공통적으로 존재하는 C=O의 신축 진동에 의해 $1850 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 대단히 강한 흡수피크가 나타난다. 본 연구에서 사용된 폴리이미드는 에스테르의 C=O 및 C-O-C형태의 주요 화학결합 형태를 가지게 되는데,^{10,11)} 열처리한 모든 시편에서 폴리이미드에서 나타나는 에스테르 특유의 1720 cm^{-1} 영역의 C=O와 1360 cm^{-1} 영역의 C-O-C결합을 확인할 수 있었다. 그러나 열처리 온도에 따른 이들 주요 결합피크의 특이한 변화는 나타나지 않았고, 다만 C=O의 결합은 다소 감소하나, C-O-C결합은 다소 증가하였다. 이러한 결과는 폴리이미드가 매우 안정한 화학결합 상태에 있어, 주어진 온도범위에서의 열처리가 폴리이미드의 화학결합 상태에 거의 영향을 주지 못함을 의미한다.

Fig. 9는 열처리온도에 따른 다층박막 시편의 90° peel strength 및 폴리이미드 기판위에 증착된 buffer layer (copper oxide)의 표면조도의 변화를 보여주고 있다. 여기서, 열처리 온도가 상승함에 따라 비례하여, 그 정도가 크지는 않았으나, 접착력이 감소하였다. FT-IR분석결과에서 주어진 열처리온도에서 폴리이미드의 화학결합 상태의 변화가 거의 없는 것을 고려하면, 열처리 온도 상승에 따른 접착력의 감소는 폴리이미드의 화학결합 상태의 변화에 기인하는 것이 아니라 판단된다. 한편, Fig. 9에서 열처리온도가 상승함에 따라 표면조도는 비례하여 감소하고 있고, 열처리 온도에 따른 이러한 변화가 접착력 및 표면조도에 있어 매우 유사한 경향을 보이는 것

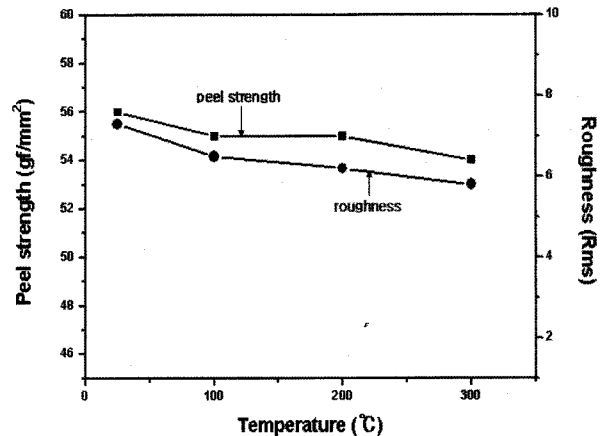


Fig. 9. The changes of peel strength and roughness of copper-oxide buffer layer as a function of heat-treating temperature.

을 알 수 있다. 이러한 결과는 열처리온도 상승에 따른 buffer layer의 표면조도의 감소가 접착력의 감소를 가져왔음을 보여주고 있는데, 표면조도가 접착력을 좌우하는 지배적인 인자임은 이미 이전 연구¹²⁾에서 밝혀진 바 있다.

4. 결 론

Cu박막과 폴리이미드 사이의 접착력향상을 위해 폴리이미드 표면에 buffer layer로서 CuO박막을 제조하고자 하였고, 이를 위해 Cu의 마그네트론 스퍼터링시 O_2/Ar 공정가스의 양을 변화시켜 반응성 스퍼터링법에 의해 buffer layer박막을 제조하였다. 이 결과 CuO는 모든 O_2 가스유량에서 생성이 되었으나, 제조된 박막에는 목표로 했던 CuO 성분 외에 Cu_2O 가 상당한 비율로 존재하였고, 3 sccm O_2 가스유량($\text{O}_2/\text{Ar}=12\%$)에서 CuO 생성량이 최대값을 나타냈으며, 이때 가장 높은 접착력을 보였다. CuO에 의한 접착력 향상은 CuO가 폴리이미드의 C-O-C 또는 C-N 결합과 반응하여 Cu-O-C 또는 Cu-N-O 화합물을 형성하기 때문이라 사료되며, 이에 따라 폴리이미드 계면에서 C-O-C 또는 C-N 결합이 큰 폭으로 감소되며, C-O 결합은 큰 폭으로 증가하게 된다. 또한 Cu/buffer layer/polyimide 다층박막 구조를 용점에 가까운 온도(300°C)로 가열시켜도 폴리이미드는 화학결합 상태에 변화가 없이 안정하고, 다만 접착력만 다소 감소하는데, 이는 폴리이미드표면에 증착된 buffer layer의 표면조도 감소에 기인된다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의해 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National

University in 2006).

참 고 문 헌

1. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski (eds), Microelectronics Packaging Handbook, p.673, VNR, New York (1989).
2. B. Chapman, Glow Discharge Processes, p.201, John Wiley & Sons, New York(1980).
3. B. Navinsek, V. Marinkovic, M. Osredkar and G. Carter, Rad. Effects 3115 (1970).
4. C. J. Beevers and R. S. Nelson, Phil. Mag., **8**, 1189 (1963).
5. M. J. Goldberg, J. G. Clabes and C. A. Kovac, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 991 (1988).
6. A. K. Oultache and R. E. Prud'homme, Polym. Adv. Technol., **11**, 316 (2000).
7. S. Ghosh, D. K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya and W. Assmann, Vacuum, **57**, 377 (2000).
8. M. Naddaf, C. Balasubramanian, P. S. Alegaonkar, V. N. Bhoraskar, A. B. Mandle, V. Ganeshan and S. V. Bhoraskar, Nuclear Instruments and Method in Physics Res., **B222**, 135 (2004).
9. W. J. Lee, Y. S. Lee, S. K. Rha, Y. J. Lee, K. Y. Lim, Y. D. Chung and C. N. Whang, Appl. Surf. Sci., **205**, 128 (2003).
10. B. J. Bachman and M. J. Vasile, J. Vac. Sci. Technol., **A7**, 2709 (1989).
11. A. M. Ektessabi and S. Hakamata, Thin Solid Film, **377-378**, 621 (2000).
12. M. H. Kim and K. W. Lee, Met. Mater.-Int., **7**, 425 (2006).