

Ar⁺ RF 플라즈마 처리조건이 임베디드 PCB내 전극 Cu박막과 ALD Al₂O₃박막 사이의 계면파괴에너지에 미치는 영향

박성철 · 이장희 · 이정원¹ · 이인형¹ · 이승은¹ · 송병익¹ · 정윤교¹ · 박영배*

안동대학교 신소재공학부, ¹삼성전기 중앙연구소

Effect of Ar⁺ RF Plasma Treatment Conditions on Interfacial Adhesion Energy Between Cu and ALD Al₂O₃ Thin Films for Embedded PCB Applications

Sung-Cheol Park, Jang-Hee Lee, Jung-Won Lee¹, In-Hyung Lee¹, Seung-Eun Lee¹,
Byoung-Ikg Song¹, Yul-Kyo Chung¹, and Young-Bae Park*

School of Material Science and Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

¹Central R&D Institute, Samsung Electro-mechanics, Suwon 443-803, Korea

초 록 : 임베디드 PCB 기판내 유전체 재료인 Atomic Layer Deposition(ALD) Al₂O₃박막과 전극재료인 스퍼터 증착된 Cu박막 사이의 계면접착력을 90° 필 테스트방법으로 측정하여 순수 빔 굽힘을 가정한 에너지 평형 해석을 통하여 계면파괴에너지를 구하였다. Cu/Al₂O₃의 계면파괴에너지(Γ)는 매우 약하여 측정할 수 없었으나, 접착력 향상층 Cr박막을 삽입하여 Cr/Al₂O₃의 계면파괴에너지는 10.8±5.5 g/mm를 얻었다. Al₂O₃ 표면에 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하고 Cr박막을 삽입한 Cr/Al₂O₃ 계면파괴에너지는 39.8±3.2 g/mm으로 매우 크게 증가하였는데, 이는 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리에 따른 mechanical interlocking 효과와 Cr-O 화학결합 효과가 동시에 기여한 것으로 생각된다.

Abstract: Interfacial fracture energy(Γ) between Al₂O₃ thin film deposited by Atomic Layer Deposition(ALD) and sputter deposited Cu electrode for embedded PCB applications is measured from a 90° peel test. While the interfacial fracture energy of Cu/Al₂O₃ is very poor, Cr adhesion layer increases the interfacial fracture energy to 39.8±3.2 g/mm for Ar⁺ RF plasma power density of 0.123 W/cm², which seems to come from the enhancement of the mechanical interlocking and Cr-O chemical bonding effects.

Keywords: Adhesion, Peel test, RF Plasma, Thin film, Embedded PCB

1. 서 론

전자제품의 소형화, 경량화, 고집적화 추세에 따른 전자부품기술의 최종 목표는 System on chip (SOC)이다. SOC기술은 비메모리 및 메모리 기능들을 집적하는 기술을 기반으로 하여 능동층(active layer)위에 능동부품들을 하나의 칩에 실장

하는 기술이다. 하지만, 낮은 유도계수(inductance) 및 정전용량(capacitance)을 갖는 부품만이 내장 가능하며, 안테나 또는 RF filter, 광학 부품들은 크기와 성능의 제약으로 인하여 부품의 내부 실장이 불가능한 기술적 어려움으로 인하여 현재 System on Package(SOP) 기술 개발이 활발하게 진행되고 있다.¹⁾

*Corresponding author

E-mail: ybpark@andong.ac.kr

SOP는 하나의 패키지 안에 원하는 메모리나 캐패시터, 마이크로프로세서 등 능동부품과 함께 여러 개의 수동 부품들을 채워 넣고, 내부에서 3차원적으로 접속하는 차세대 패키징 기술이다. 이러한 임베디드 실장기술은 수동부품과 능동부품이 수직으로 연결되므로 배선길이가 크게 줄어들고, 솔더 연결부분이 감소하여 제품의 신뢰성을 높일 수 있고, RF신호를 사용하는 전자기기에서 임피던스 증가와 신호지연의 문제가 개선되는 장점이 있다.²⁾

지금까지 반도체 제조 공정에서 유전체 박막으로 많이 사용되어 왔던 SiO_2 는 수십 Å 이하의 두께에서는 터널링 현상이 일어나는 문제가 있어 임베디드 캐패시터에 사용될 다른 유전체 박막이 필요한 실정이다. Al_2O_3 는 SiO_2 만큼 우수한 열전도성, 절연성을 가지며, SiO_2 보다 훨씬 좋은 유전율을 가지고 있어 기존의 SiO_2 재료의 대체가 가능하며 그 중 Atomic Layer Deposition(ALD) 증착법은 저온공정이 가능하고 조성제어가 용이하며 균일한 입자의 생성으로 막의 두께가 균일하고 아주 얇은 박막형성이 가능하여 차세대 게이트 산화막이나 임베디드 캐패시터의 유전체 재료에 적용이 가능하다.^{3,6)}

임베디드 캐패시터는 PCB의 내층에서 유전체를 중간에 놓고 위, 아래에 Cu전극을 형성하여 제작되기 때문에 제작공정 안정성 및 장기적 캐패시터 부품의 신뢰성 확보를 위해서는 유전체재료와 전극재료 사이의 정량적인 계면접착력 측정 및 향상기술이 필요하다. 계면접착력 측정 방법은 여러 가지가 있으나 그중 연성을 갖는 금속박막과 단단한 기판사이의 계면접착력 측정 방법에는 필 테스트 방법이 많이 사용된다. 필 테스트로 측정할 필 강도에는 박막의 소성 굽힘에 의한 변형에너지가 포함되어 있어서 실제 계면접착력은 일정하지만 변형되는 금속박막의 두께 변화에 따라 필 강도는 증가 또는 감소한다. 따라서 정확한 계면접착력을 측정하려면 빔 굽힘 가정을 적용한 필링 중 소성 변형 에너지를 구하는 필 테스트 해석방법을 통해 계면파괴에너지를 구해야 한다고 보고되었다.^{7,9)} 최근 Flexible PCB 등 구조에서 절연체로 많이 사용되고 있는 폴리이미드와 금속박막 사이의 계면접착력 향상을 위한 연구는 많이 이루어 졌으며, 접착력 향상용 Cr박막을 삽입하거나 Ar 또는 O_2 플라즈마 전처리를 통하여 폴리이미드를 개질시

켜 표면 거칠기를 증가시켜 금속박막과의 mechanical interlocking 효과를 증가시키거나, 폴리머 결합을 끊어 금속박막과 새로운 화학결합을 형성하여 폴리이미드와 금속박막의 계면접착력을 향상시킨다고 보고되었다.^{8,13)} 그러나 유전체 재료인 ALD Al_2O_3 박막과 전극으로 사용되는 스퍼터 Cu박막 사이의 정량적인 계면접착력 측정과 계면접착력 향상에 관한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 ALD기법으로 증착된 Al_2O_3 박막과 전극재료용 스퍼터 Cu박막 사이의 계면접착력을 정량적으로 측정하였고, Cu/ Al_2O_3 의 계면접착력을 향상시키고자 Al_2O_3 표면에 Ar^+ RF 플라즈마 전처리 및 접착력 향상층인 Cr박막 삽입하여 계면접착력 향상에 미치는 영향에 대하여 분석하였다.

2. 실험방법

50 mm×50 mm 크기의 실리콘 웨이퍼 조각에 Al_2O_3 를 ALD 기법으로 50 nm 증착하였다. 증착된 시편을 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올 용액에서 차례로 각각 10분간 초음파 세척을 한 후 Al_2O_3 표면에 N_2 가스를 분사하여 건조시켰다. 완전히 건조된 시편을 진공이 유지되고 있는 스퍼터 챔버에 넣어 약 5×10^{-5} torr 진공도를 유지한 후 스퍼터 챔버 내로 99.9999%의 Ar 가스를 15 sccm 흘려주어 5×10^{-3} torr로 유지하여 스퍼터 증착하여 Cu (500 nm), Cu(500 nm)/Cr(20 nm) 두 가지 종류의 시편을 제작하였다. 스퍼터 증착시 발생한 열에 의한 금속박막의 급속한 산화를 막기 위해 5×10^{-3} torr 진공도를 유지한 스퍼터 챔버 내에서 시편을 100분간 냉각시킨 후 꺼내었다.

Al_2O_3 기판 표면에 Ar^+ RF 플라즈마 표면처리 효과에 대해 조사하기 위해 다음과 같은 시편을 추가 제작하였다. ALD기법으로 Al_2O_3 를 증착시킨 50 mm×50 mm 크기의 실리콘 웨이퍼에 앞서 실시한 동일한 방법으로 세척하여 완전히 건조된 시편을 스퍼터 챔버에 넣어 약 5×10^{-5} torr 진공도를 유지한 후 스퍼터 챔버 내로 99.9999 %의 Ar 가스를 15 sccm 흘려주어 3×10^{-3} torr 진공도를 유지하여 Al_2O_3 표면에 0.123 W/cm^2 의 power density로 2분간 RF 플라즈마 전처리를 실시하였다. Ar 가스의 주입량을 조절하여 스퍼터 챔버내 진공도를 5×10^{-3}

torr 로 유지하여 Cr박막을 20 nm 두께로 스퍼터 증착하였고 바로 Cu박막을 500 nm 두께로 스퍼터 증착하여 냉각시킨 후 꺼내었다.

증착된 Cu/Cr박막은 두께가 너무 얇아 90° 펠 테스트 도중에 박막이 찢어지거나 장비의 grip에서 박막이 미끄러질 위험이 있어 Cu전기도금을 하여 금속박막의 두께를 증가시켰다. Cu전기도금 조건은 CuSO₄ 용액에서 H₂SO₄와 HCl, 첨가제를 넣고 충분히 교반시킨 용액에서 전류밀도 20 mA/cm², 양극과 음극과의 5 cm거리에서 13 μm 두께로 Cu 전기도금을 실시하였고 상온에서 3일간 건조시켰다. 충분히 건조가 이루어진 시편의 금속박막을 날카로운 칼을 이용하여 5 mm×50 mm 크기로 절단하여 Fig. 1과 같이 2 kg Load-cell이 연결된 90° 펠 테스트 시험기에 장착한 후 2 mm/min 속도로 박리시켰다. 펠 강도(Peel strength, P)는 펠링동안의 정상상태 하중을 시편 폭으로 나눈 값으로 정의하였다. 90° 펠 테스트가 이루어지는 동안 디지털카메라를 이용하여 금속박막이 박리되는 사진을 촬영하여, 펠링동안 계면균열선단으로부터 금속박막의 휘어지는 부분을 원 호로 근사하여 얻은 반지름의 역수를 취해 금속박막의 최대곡률(K_B)을 구하였다. 금속박막의 기계적 물성 측정을 위해 5 mm×50 mm 크기의 Electroplated(EP) Cu(13 μm)/sputtered Cu(500 nm)/sputtered Cr(20 nm)구조를 가진 금속박막을 100kg load-cell이 연결된 인장 시험기의 grip에 장착하여 0.2 mm/min속도로 인장 시험을 실시하여 금속박막의 항복강도(σ_y)와 영률(E), 가공경화지수(N)을 구하여 금속박막의 소성변형에너지를 구할 때 사용하였다.

박리가 이루어지고 난 후 파면형상을 알아보기

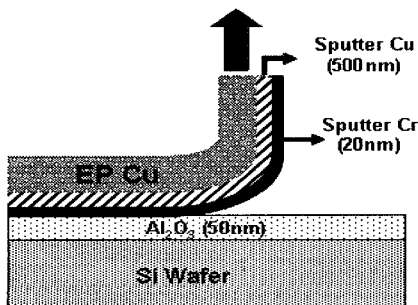


Fig. 1. A schematic diagram showing the 90° peel test and the multi-layered film structure.

위해 펠링된 금속박막과 Al₂O₃ 기판의 표면을 전계방출형 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)으로 관찰하였다. Ar⁺ RF 플라즈마 전처리가 Al₂O₃ 표면의 거칠기에 미치는 영향을 알아보기 위해 Atomic Force Microscopy(AFM) 으로 측정하였다. 측정범위는 3 μm×3 μm 이고 표면의 거칠기 비교는 AFM으로 측정된 Root Mean Square(RMS) 값을 이용하여 비교하였다. 펠링 된 Al₂O₃ 박막과 Cr 박막의 표면의 화학 결합상태를 관찰하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 분석을 실시하였다. XPS장비는 Kratos사의 Axis모델이었고, 사용된 X-ray source는 MgKα (1253.6 eV) 로 분석하였다. XPS분석으로 얻은 wide-scan spectra의 binding energy scale은 C 1s의 graphite결합 (284.6 eV)을 기준으로 조정하였다. 펠 테스트 후 박리된 Al₂O₃ 기판 표면의 XPS peak중에서 O 1s peak spectra를 Gaussian curve fitting을 실시하여 나타난 peak형상으로 화학결합상태를 알아보았고, 분리된 각각의 peak의 면적을 구하여 화학결합의 상대적인 비율로 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

금속박막과 Al₂O₃ 기판 사이의 계면접착력을 90° 펠 테스트 방법으로 측정하여 구한 펠 강도와 계면파괴에너지와의 관계를 Fig. 2(a)에 나타내었고, 금속박막이 펠링 시 이루는 최대곡률과 소성변형에너지와의 관계를 Fig. 2(b)에 나타내었다. Fig. 2(a), (b)에서 사용된 시편표기에서 A는 Al₂O₃이 증착된 기판에 500 nm두께로 Cu 스퍼터 증착하여 만든 시편이고, B는 Al₂O₃이 증착된 기판에 20 nm두께의 Cr 스퍼터 증착 및 500 nm두께로 Cu 스퍼터 증착한 시편이고, C는 Al₂O₃이 증착된 기판에 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 RF 플라즈마 전처리를 실시하고 20 nm두께의 Cr, 500 nm두께의 Cu를 스퍼터 증착한 시편을 의미한다. Al₂O₃에 Cu박막을 증착한 Cu/Al₂O₃의 계면접착력 (Fig. 2(a)의 A)은 너무 약해서 90° 펠 테스트 장비에 장착하기 전에 모두 박리되어 펠 강도 측정이 불가능하였다. Cu/Al₂O₃ 계면 사이에 접착력 향상층인 Cr 층을 삽입한 Cr/Al₂O₃의 펠 강도(Fig. 2(a)의 B)는 23.4±3.2 g/mm로 증가하였다. Al₂O₃에 각

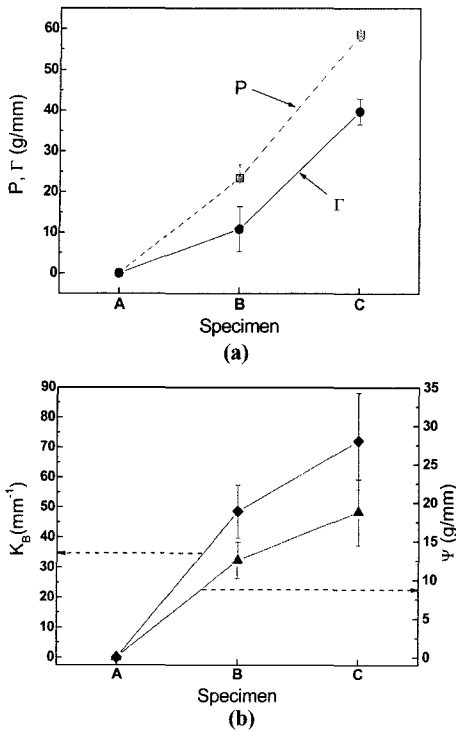


Fig. 2. (a) Peel strength(P) and interfacial fracture energy (Γ), (b) metal bending energy(Ψ) and maximum curvature(K_B) of peeled metal films for different samples; A: EP Cu/Cu/Al₂O₃/Si wafer, B: EP Cu/Cu/Cr/Al₂O₃/ Si wafer, and C: EP Cu/Cu/Cr/Ar⁺ RF plasma(0.123W/cm²)/Al₂O₃/ Si wafer.

각 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 한 Cr/Al₂O₃의 필 강도(Fig. 2(a)의 C)는 58.6±1.4 g/mm으로 증가하였다. 필 강도에는 아래 수식 (1)⁷⁾에서와 같이 계면파괴에너지와 금속박막의 박리가 이루어질 때의 금속박막의 소성변형 에너지(Ψ_{Cu/Cr})를 포함하고 있다. 따라서 계면파괴에너지를 구하기 위해서는 필 강도에서 금속박막의 소성변형에너지를 감해주어야 한다.

$$P = \Psi_{Cu/Cr}(K_B, \sigma_Y, E, t, N) + \Gamma \quad (1)$$

여기서, K_B는 금속박막이 박리되면서 이루는 최대곡률, σ_Y는 금속박막의 항복강도, E는 금속박막의 영률, t는 금속 박막의 두께, N은 금속박막의 가

공경화지수이다. 금속박막의 소성변형에너지를 탄성-완전소성 재료로 가정한 해석방법 수식 (2)를 이용하여 계산하였다.⁷⁾

$$\Psi_{Cu/Cr} = M_0 K_e \left[2 \frac{K_B}{K_e} - 5 - \frac{10 K_e}{3 K_B} \right] (2 K_e \leq K_B) \quad (2)$$

$$M_0 = \frac{\sigma_Y t^2}{2\sqrt{3}} \quad M_e = \frac{\sqrt{3} \sigma_Y}{Et}$$

여기서, M₀는 최대 소성 모멘트이고, K_e는 최대 탄성 곡률이다. 수식 (2)를 통하여 금속박막의 소성변형에너지를 계산하여결과를 Fig. 2(b)에 나타내었는데, 금속박막이 박리 되면서 이루는 최대곡률(K_B)과 금속박막의 소성변형에너지와는 비슷한 그래프 거동을 보임을 알 수 있었다. 이는 수식 (2)에서 금속박막의 소성변형에너지를 구할 때 사용된 변수는 K_B, σ_Y, E, t, N 등 이지만, 같은 두께의 Cu/Cr박막으로 실험하였으므로 σ_Y, E, t, N이 같다. 따라서 금속박막 소성변형에너지를 구하는 식에서의 변수는 K_B이므로 K_B와 Ψ의 그래프 거동이 서로 유사한 거동을 보이는 것이다. 또한, 필 강도가 증가할수록 금속박막의 소성변형에너지도 증가하는데, 이는 필 강도가 커질수록 필링 시 금속박막의 최대곡률이 증가하여 금속박막의 소성변형에너지가 증가하였다고 판단된다.

필 강도에서 금속박막의 소성변형에너지를 감한 계면파괴에너지를 구하여 Fig. 2(a)에 나타내었다. 앞서 설명한 바와 같이, Cu/Al₂O₃의 계면접착력(Fig. 2(a)의 A)은 매우 약하여 측정할 수 없었고, 접착력 향상층 Cr박막을 삽입 하여 Cr/Al₂O₃의 계면파괴에너지(Fig. 2(a)의 B)는 10.8±5.5 g/mm이었고, Al₂O₃표면에 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하고 Cr박막을 삽입한 Cr/Al₂O₃ 계면파괴에너지(Fig. 2(a)의 C)는 39.8±3.2 g/mm으로 크게 증가하였다.

박리가 이루어지고 난 후 표면형상을 알아보기 위해 금속박막과 Al₂O₃ 기판의 표면을 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 Fig. 3(a)와 같이, 계면파괴에너지 값이 작았던 RF 플라즈마 전처리를 하지 않은 Cr/Al₂O₃ 계면의 박리된 Cr박막 표면에서는 중앙에 V자 모양의 작은 균열들이 일부 존재하였고, 박리된 Al₂O₃의 표면에서는 필

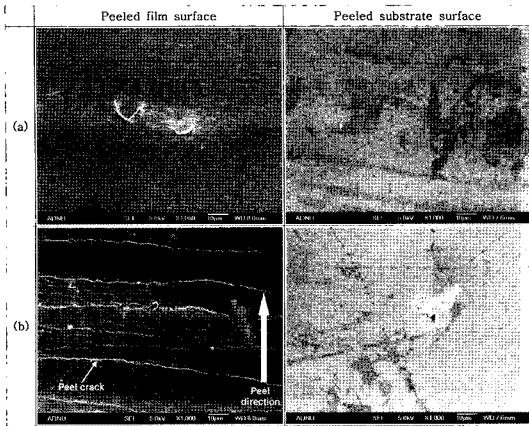


Fig. 3. FE-SEM image of peeled surface of the specimens; (a) EP Cu/Cu/Cr/Al₂O₃/Si wafer and (b) EP Cu/Cu/Cr/Ar⁺ RF plasma(0.123W/cm²)/Al₂O₃/Si wafer.

균열은 관찰되지 않았고, 스크래치가 많이 존재하였다. Fig. 3(b)와 같이, 계면파괴에너지가 증가한 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리한 Cr/Al₂O₃ 계면의 박리된 Cr박막 표면에서는 박리 중 일어난 것으로 보이는 필 균열들이 박리가 이루어진 수직방향으로 12.5±6.45 μm 간격으로 발생하였고, Al₂O₃에서는 크고 작은 스크래치가 많이 존재하였다. 이러한 필 균열은 필링동안 금속박막이 지속적인 소성변형을 하였고, 계면 접착력이 강한 경우에만 존재하였다.

Ar⁺ RF 플라즈마 전처리가 Al₂O₃ 표면에 미치는 영향을 알아보기 위해 AFM으로 Al₂O₃ 기판의 표면 거칠기를 측정하여 RMS값을 구하였고, 이를 Fig. 4에 나타내었다. Al₂O₃에 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하지 않고 Cr박막을 20 nm, Cu박막을 500 nm 두께로 스퍼터 증착한 표면의 RMS값은 0.42 nm이었고, Al₂O₃에 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 실시 후 Cr박막을 20 nm, Cu박막을 500 nm 두께로 스퍼터 증착한 표면의 RMS는 0.48 nm으로 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하면 RMS값이 약간 증가하였다. 이는 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리로 인하여 Al₂O₃ 표면층이 기계적 충돌에 의해 깨질되어 표면 거칠기가 증가하여, 그 위에 스퍼터 증착된 Cr과 Cu박막의 표면 거칠기도 함께 증가하였다고 생각된다. Fig. 4는 또한 표면 거칠기와 Cr/Al₂O₃ 계면파괴에너지와의 관계를 나타내었다. 표면 거칠기가 증가할수

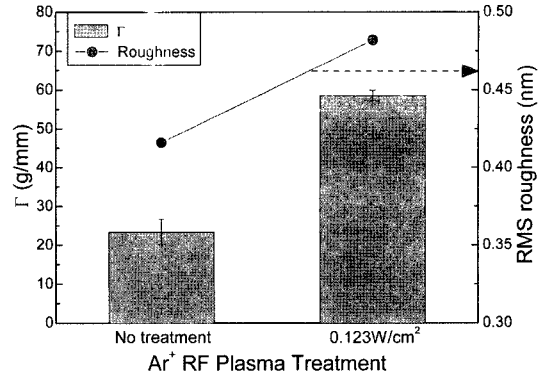
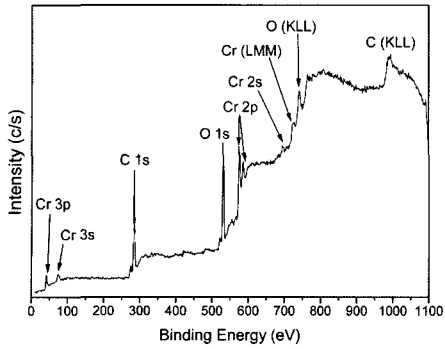


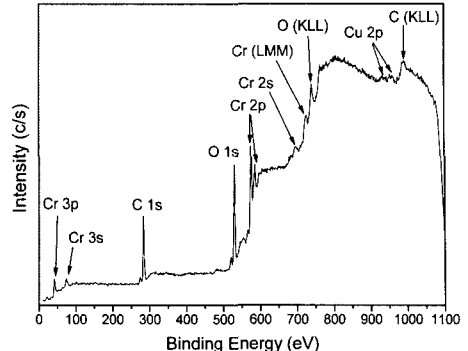
Fig. 4. Correlation between RMS roughness of Cu/Cr/Al₂O₃ and the interfacial fracture energy(Γ).

록 계면파괴에너지도 증가하였는데, 이는 Al₂O₃에 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하면 표면에 오염물질이 제거되고 Al₂O₃의 표면 거칠기의 증가로 인한 기판과 금속박막 사이의 mechanical interlocking 효과가 증가하여 계면접착력 향상에 기여한 것으로 생각된다.¹³⁾

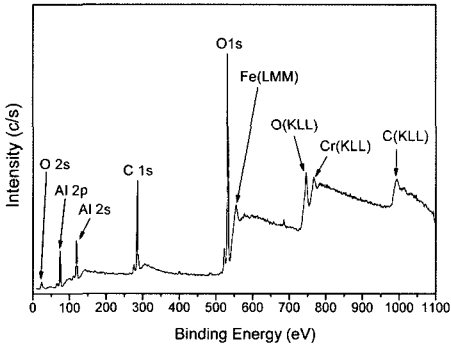
필링된 Al₂O₃ 박막과 Cr 박막의 표면의 화학 결합상태를 관찰하기 위해 XPS분석을 실시하였다. Fig. 5는 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하지 않은 Cu/Cr/Al₂O₃ 시편을 90° 필 테스트 후 박리된 Cr박막 표면과 Al₂O₃ 기판 표면을 XPS로 표면 분석하여 wide-scan spectra 결과를 나타내었다. Fig. 5(a)에서 박리된 Cr박막 표면을 분석한 XPS wide-scan spectra에서 큰 강도를 나타낸 C 1s, O 1s의 XPS peak이 검출되었고, 작은 강도를 나타낸 Cr 2s, Cr 2p의 XPS peak이 검출되었다. Fig. 5(b)에서 박리된 Al₂O₃ 기판 표면을 분석한 XPS wide-scan spectra 결과에서는 Al 2s, Al 2p, O 1s, O 2s, C 1s의 XPS peak이 검출되었고, 아주 약한 Cr (KLL)와의 Auger peak이 검출되었다. 그러나 Cr의 XPS peak은 나타나지 않아서 Al₂O₃기판에 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하지 않은 경우에는 Cr/Al₂O₃ 계면을 따라 박리가 진행되었음을 알 수 있다. Fig. 6은 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 한 Cu/Cr/Al₂O₃ 시편을 90° 필 테스트 후 박리된 Cr박막 표면과 Al₂O₃ 기판 표면을 XPS로 표면 분석하여 wide-scan spectra 결과를 나타내었다. Fig. 6(a)는 박리된 Cr박막 표면을 분석한 XPS wide-scan spectra 결과에서 C 1s, O 1s, Cr 2s, Cr 2p



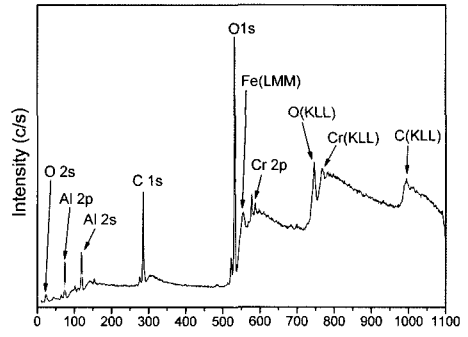
(a)



(a)



(b)



(b)

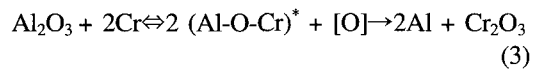
Fig. 5. Wide-scan XPS spectra of EP Cu/Cu/Cr/Al₂O₃/Si wafer; (a) peeled Cr surface and (b) peeled Al₂O₃ surface.

Fig. 6. Wide-scan XPS spectra of EP Cu/Cu/Cr/Ar⁺ RF plasma(0.123W/cm²)/Al₂O₃/Si wafer; (a) peeled Cr surface and (b) peeled Al₂O₃ surface.

의 XPS peak이 큰 강도를 나타내었고, Cu 2p의 XPS peak이 아주 작은 강도를 나타내었다. 여기서 Cu 2p peak이 나타난 것은 필 테스트가 일어난 후 Cr박막에서 관찰된 필 균열로 인하여 Cr박막 아래의 Cu원소의 성분이 미량으로 검출된 것으로 생각된다. Fig. 6(b)는 박리된 Al₂O₃ 기판 표면에서는 Al 2s, Al 2p, O 1s, O 2s, C 1s의 XPS peak이 큰 강도를 나타내었고, 아주 약한 Cr 2p의 XPS peak이 나타났다. 따라서 Al₂O₃ 기판에 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 한 경우에는, 주로 Cr/Al₂O₃ 계면을 따라 박리가 일어나고, 일부 영역에서 아주 얇은 Cr박막 내에서 파괴가 일어난 것으로 생각된다.

Al₂O₃에 Cr박막이 증착할 때 계면반응이 이루어지는 것은 열역학적으로 설명할 수 있다. Cr과 Al의 bulk재료에서 생성되는 Cr₂O₃의 활성화 에너지(Q)는 -272.4 kcal/mol이고, Al₂O₃의 활성화 에너지

는 -400.5 kcal/mol¹⁷⁾이다. 활성화 에너지에 의하면 상온에서는 Cr/Al₂O₃의 계면에서 반응이 일어나지 하지 않는다. 하지만 고온 열처리를 하면 Al₂O₃의 O가 Cr과 반응하여 (Al-O-Cr)* 결합이 새로 생성되고 고온 환경이 지속되어 계면에서의 반응이 계속 이루어지면 Cr₂O₃가 생성되고 Al₂O₃가 Al으로 환원 되는 데, 이를 아래 식처럼 표현할 수 있다.¹⁵⁾



본 실험에서는 Al₂O₃ 기판에 Cr 스퍼터 증착할 때 기판에는 많은 열이 발생하게 되어 Al₂O₃의 O가 Cr과 결합하여 (Al-O-Cr)* 결합이 생성되었고, 이 결합이 계면접착력과 밀접한 관계가 있다고 생각된다. 따라서 Al₂O₃ 기판과 Cr 박막의 화학결합

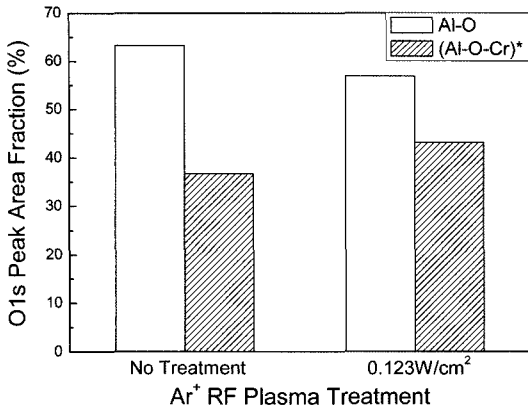


Fig. 7. Peak area fraction change of O 1s XPS spectra from peeled Al₂O₃ Substrate for No RF plasma treatment and 0.123W/cm² Ar⁺ RF plasma treatment.

구조 변화를 XPS를 이용하여 분석하였다. 필 테스트 후 박리된 Al₂O₃ 기판 표면을 XPS로 얻은 spectra 결과 중에서 O 1s peak spectra를 Gaussian curve fitting을 실시하였다. 그 결과 Al₂O₃ 기판에서 화학결합을 이루고 있는 것으로 생각되는 Al-O 결합 peak(531.5 eV)과, Al₂O₃ 기판과 Cr박막이 계면에서 반응하여 나타난 화학결합으로 생각되는 (Al-O-Cr)* 결합 peak(530.5 eV)¹⁶⁾의 형상이 나타났다. 이렇게 fitting된 Al-O 결합 peak과 (Al-O-Cr)* 결합 peak의 면적을 구하여 Fig. 7에 나타내었다. Al₂O₃ 표면에 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하면 (Al-O-Cr)* 결합의 peak area fraction이 증가하고, Al-O 결합의 peak area fraction은 감소하였다. 이 결과에 의하면 Al₂O₃ 표면에 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하면 Al₂O₃ 표면에서 결합하고 있는 Al-O 결합의 손상이 일어나게 되어 Cr박막을 스퍼터 증착 하였을 때 Al과 결합하는 O보다 Cr과 결합하는 O가 상대적으로 많아져 (Al-O-Cr)* 결합을 이루는 peak area fraction이 증가하여 계면접착력이 향상되었다고 판단된다. 따라서 Al₂O₃ 기판에 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하면 표면이 개질되어 Cr 박막을 스퍼터 증착 하였을 때 mechanical interlocking 효과와 chemical bonding 효과가 동시에 이루어져 계면접착력이 향상에 기여하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

임베디드 PCB내 유전체 재료인 ALD Al₂O₃ 박막과 전극재료용 스퍼터 Cu박막 사이의 계면접착력을 90° 필 테스트 방법으로 측정하여 순수 빔 급힘을 가정한 에너지 평형 해석을 통하여 순수한 계면파괴에너지를 구하였다. Cu/Al₂O₃의 계면파괴에너지는 매우 약하여 측정할 수 없었으나 접착력 향상층 Cr박막을 삽입 하여 Cr/Al₂O₃의 계면파괴에너지(Γ)는 10.8±5.5 g/mm로 향상되었다. Al₂O₃ 표면에 0.123 W/cm²의 power density로 2분간 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하고 Cr박막을 삽입한 Cr/Al₂O₃ 계면파괴에너지(Γ)는 39.8±3.2 g/mm으로 크게 증가하였다. Al₂O₃ 표면에 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 실시하면 Al₂O₃ 표면 거칠기가 증가하였고, Al과 O의 결합이 손상을 입어 Cr과 반응하는 O가 많아져 더 많은 (Al-O-Cr)* 결합을 형성하였다. 따라서 Al₂O₃ 기판에 Ar⁺ RF 플라즈마 전처리를 하고 Cr박막을 증착하게 되면 mechanical interlocking 효과와 chemical bonding 효과가 동시에 이루어져 계면접착력이 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 부품소재기술개발사업의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 시편 제작을 도와주신 한국과학기술원 신소재공학과 장동민씨께 감사드립니다.

참고문헌

1. L. R. Zheng, J. Liu, "System-on-package: a broad perspective from system design to technology development", *Microelectronics Reliability*, 43, 1339-1348, (2003)
2. S. K. Hong, "A study on the embedded capacitor for PCB", *Journal of the Institute of Electronic Engineers of Korea*, TE, 42, 4, 169-174, (2005)
3. S. Guha, E. Cartier, N. A. Bojarczuk, J. Bruley, L. Gignac, J. Karasinski, "High-quality aluminum oxide gate dielectrics by ultra-high-vacuum reactive atomic-beam deposition.", *Journal of Applied Physics*, 90, 512, (2001).
4. S. Yokoyama, K. Ohba, A. Nakajima, "Self-limiting atomic-layer deposition of Si on SiO₂ by alternate

- supply of Si_2H_6 and SiCl_4 ", Applied Physics Letter, 79, 617, (2001).
5. M. Ishida, K. Sawada, S. Yamaguchi, T. Nakamura, and T. Suzuki, "Heteroepitaxial $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ structures", Applied Physics Letters, 55, 556 (1989)
 6. C. J. Kang, J. S. Chun, W. J. Lee, "Properties of aluminium oxide films prepared by plasma-enhanced metal-organic chemical vapour deposition", Thin Solid Films, 189, 161 (1990)
 7. K-S. Kim, N. Aravas, "Elastoplastic analysis of the peel test", International Journal of Solids and Structures, Vol. 24, No. 4, 417-435 (1988)
 8. Y. B. Park, J. Yu, "Interfacial fracture energy measurements in the Cu/Cr/Polyimide system", Materials Science and Engineering, A266, 261-266, (1999)
 9. Y. B. Park, J. Yu, "Effects of electroplated Cu thickness and Polyimide plasma treatment conditions on the interfacial fracture mechanics parameters in the Cu/Cr/Polyimide System", Metal and Materials International, Vol. 7, No. 2, 123-131, (2001)
 10. I. S. Park, E. C. Ahn, J. Yu, H. Y. Lee, "Cohesive failure of the Cu/Polyimide system", Materials Science and Engineering A, 282, 137-144, (2000)
 11. M. H. Kim and K. W. Lee, "The effects of ion beam treatment on the interfacial adhesion of Cu/Polyimide system", Metals and Materials International, Vol. 12, No. 5, 425-433, (2006)
 12. S. H. Kim, S. W. Na, N. -E. Lee, Y. W. Nam, Y. H. Kim, "Effect of surface roughness on the adhesion properties of Cu/Cr films on Polyimide substrate treated by inductively coupled oxygen plasma", Surface & Coatings Technology, 200, 2072-2079, (2005)
 13. S. B. Lee, Y. K. Kim and J. S. Kim, "Surface properties of Polyimide modified with $\text{He}/\text{O}_2/\text{NF}_3$ atmospheric pressure RF dielectric barrier discharge", Korean Journal of Materials Research, Vol. 16, No. 9, (2006)
 14. A. Lahmar, J. P. Bardon and N. Hmina, "Mechanical and thermal properties of Cu/ Al_2O_3 system; effects of substrate surface ion bombardment etching", Journal of Physics: Condensed Matter, 13, 3931-3940, (2001)
 15. Hua. Lu, D. H. Shen, C. L. Bao and Y. X. Wang, "XPS and AES Studies of the Cr/ Al_2O_3 interface", Physica status solidi (a), Vol. 159, Issue 2, 425-437, (1997)
 16. C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, U. S. A., (1978)
 17. R. C. Weast, M. J. Astle and W. H. Beyer (Ed.), CRC handbook of chemistry and physics, 69th ed., CRC press, Inc., Boca Raton (Florida) 1988/1989 (F-260).