

Cu-Cr 합금박막의 필 접착력과 소성변형

이태곤, 임준홍, 김영호

한양대학교 재료공학과

Peel Adhesion Strength and Plastic Deformation
of Cu-Cr Alloy Thin Films

T. G. Lee, J. H. Lim, and Y. -H. Kim

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Abstract

The peel adhesion and plastic deformation in Cu-Cr alloy films, sputter-deposited onto polyimide films, have been studied as a function of Cr content in the film. The adhesion strength has been measured by T-peel test and the amount of plastic deformation in the peeled metal strip was determined qualitatively by XRD technique. Peel adhesion strength has a maximum in the film containing 22-33wt.% Cr and the peel strength of pure Cr film is lower than the maximum. The film having the highest peel strength is deformed most heavily. The effect of Cr content on the peel strength is discussed in terms of the interfacial bond strength and mechanical properties of Cu-Cr alloy film.

1. 서 론

폴리이미드(polyimide) 위에 미세회로선이 형성된 테이프를 이용하여 반도체 칩과 기판을 전기적, 기계적으로 연결하는 방법인 Tape Automated Bonding(TAB) 기술은 최근 차세대 VLSI의 chip-level interconnection 방법으로 많은 관심을 받고 있다¹⁻³⁾. TAB 공정에서 사용되는 2층 테이프는 접착제를 사용하지 않고 폴리이미드 기판 위에 Cu 도금층을 형성하기 때문에 고온에서의 안정성과 우수한 치수정밀도 등의 여러 가지 장점이 있으나 기판과 도금층 사이의 접착력이 떨어진다는 단점이 있다. 현재 접착력을 증가시키기 위하여 폴리이미

드와 반응성이 좋은 순수한 Cr 박막을 폴리이미드와 Cu 도금층사이에 접착층으로 사용하고 있다. 그러나 Cr은 Cu에 비해 상대적으로 전기전도도가 낮기 때문에 다층 테이프를 제조하였을 때 두께 방향의 전기전도도가 감소한다는 단점이 있다. 이와 같은 단점을 보완하기 위해 최근 접착층으로 순수한 Cr 박막 대신 Cu-Cr 합금박막으로 대체하려는 연구가 많이 수행되고 있다^{4, 5)}. 필 테스트(peel test)로 측정된 Cu-Cr 합금박막과 폴리이미드사이의 접착력은 합금박막의 조성에 따라 달라지는 것이 보고되었으며^{4, 5)}, 이 현상은 Cu-Cr 합금박막의 조성에 따라 박막과 폴리이미드사이의 계면결합력 뿐만 아니라 Cu-Cr 합금박막의 기계적 특성이 변화

하는 데 기인한다.

즉, 필 테스트시 금속박막과 기판사이에 형성된 결합이 끊어질 뿐만 아니라 금속박막 자체도 대개 소성변형을 받게 되므로, 필 접착력(peel strength)은 계면 결합력과 금속박막의 소성변형량의 합으로 이루어진다. 따라서, 박막의 기계적 특성 변화는 필 테스트 동안 박막이 받는 소성변형량에 영향을 미칠 것이므로 필 테스트 후 측정되는 필 접착력에서 금속박막이 받은 소성변형량을 정확하게 분석하는 것이 필요하며, 이는 필 접착력 해석에 매우 중요하다.

본 연구에서는 Cu-Cr 합금박막의 조성과 두께에 따른 폴리이미드와 Cu-Cr 합금박막 사이의 필 접착력과 필 테스트 동안 금속박막이 받은 소성변형 에너지를 측정하였으며, 필 접착력에 미치는 금속박막의 소성변형량의 효과를 분석하여 Cr 함량에 따라 Cu-Cr 합금박막과 폴리이미드사이의 필 접착력이 변화하는 원인을 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서 기판은 필름 형태로 완전히 curing 된 두께 $40\mu\text{m}$ 의 BPDA-PDA(Biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride-para phenylene diamine) 폴리이미드(UBE사의 Upilex-S 제품)를 사용하였다. 폴리이미드 내부의 수분 제거를 위해 $1 \times 10^{-5}\text{torr}$ 이하의 진공에서 150°C 로 2시간 동안 가열한 후 상온으로 냉각시켰다. 금속박막과의 계면결합력을 증가시키기 위하여 폴리이미드 표면을 $0.14\text{W}/\text{cm}^2$ 의 밀도로 10mtorr에서 10분간 고주파 플라즈마(rf plasma) 세척을 한 후 직류마그네트론 스퍼터 장치로 Cr의 함량이 각각 0, 3, 7, 13, 22, 33, 70, 100wt.%인 Cu-Cr 합금박막을 200nm 두께로 증착하였다. 경우에 따라 Cr의 함량이 7, 33, 100wt.%인 합금박막을 50nm 두께로도 증착하였다. 합금박막 증착시 타겟으로는 Cu 타겟 위에 순수한 Cr 칩이 각 조성마다 달리 배열

된 복합 타겟을 사용하였으며, 초기진공은 $3\sim 5 \times 10^{-7}\text{torr}$, 증착압력은 5mtorr이며 증착중 기판은 수냉시켰다.

증착된 합금박막 위에 Cu 전기도금 씨앗층으로 Cu를 같은 조건으로 200nm 증착하였다. 이렇게 제작한 시편의 접착력을 측정하기 위해서는 충분한 강도가 필요하므로 CuSO_4 수용액에서 Cu를 $20\mu\text{m}$ 전기도금하여 금속박막의 두께를 증가시켰다. 각 합금박막의 조성은 폴리이미드 위에 합금박막을 $1\mu\text{m}$ 의 두께로 증착한 후 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)로 측정하였다. 또한 합금박막이 $1\mu\text{m}$ 두께로 증착된 시편을 사용하여 XRD를 이용하여 Cr의 함량에 따른 Cu-Cr 합금박막의 결정구조의 변화를 관찰하였다.

접착력 측정은 Fig. 1과 같이 T-필 테스트를 사용하였다. 이 때 인장속도는 $4\text{mm}/\text{min}$ 이며 필 접착 강도는 박막과 기판을 분리하는 데 사용된 힘이 일정할 때의 평균하중을 시편의 폭으로 나누어 계산하였다. 벗겨낸 금속박막의 소성변형량은 최근 보고된 방법⁶⁾을 이용하여 Cu (331) 면의 x-선 회절 피크의 반가폭(FWHM)을 측정하여 정성적으로 구하였다.

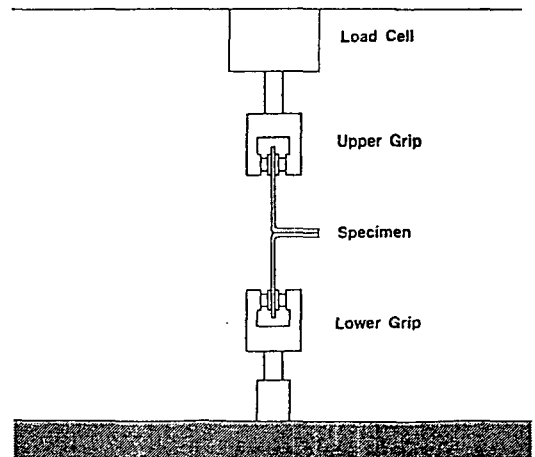


Fig. 1. A schematic diagram of T-peel test system.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. Cu-Cr 합금박막의 결정구조 분석

Fig. 2는 Cr 함량에 따른 Cu-Cr 합금박막의 결정구조를 XRD를 이용하여 측정한 결과이다. Cu-22wt.% Cr 조성까지는 FCC 단인상이 관찰되나 Cu-33wt.% Cr 조성 이상의 합금박막은 BCC 단인상으로 존재하는 것이 확인되었으며, FCC+BCC 혼합상은 존재하지 않았다. 진공증발법과 스퍼터링으로 증착한 이전의 연구보고⁷⁻⁹⁾와 비교해 볼 때 Cu의 고용도 범위는 비슷하나 FCC에서 BCC로 천이하는 조성 범위에서 FCC+BCC 혼합상을 발견하지 못한 이유는 XRD 분해능의 한계 때문이거나 Cr의 함량이 22wt.%와 33wt.% 사이인 합금박막에서 혼합상이 존재할 것으로 생각된다.

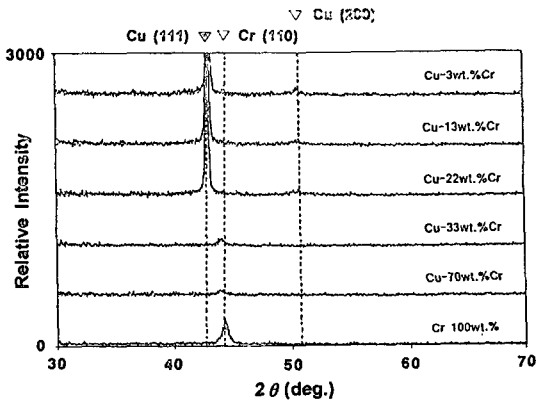


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cu-Cr alloy films.

Cu와 Cr은 서로 다른 성질을 가지고 있기 때문에 평형상태에서는 고온에서도 상호간의 고용도가 거의 없는 대표적인 금속들이다. 그러나 진공증발법, 스퍼터링으로 증착한 비평형 상태의 박막에서는 상당한 양의 상호고용도가 존재하는 것으로 보고되었는데⁷⁻¹⁰⁾, 특히 기판의 온도가 상온으로 유지될 때는 표면에서의 Cu와 Cr의 원자들의 이동속도가 매우 제한되어 평형상태에 도달하기 전에

핵생성이 일어나 과고용된 비평형 상태의 박막이 얻어진다⁸⁾.

3. 2. Cr 함량에 따른 필 접착력 변화

Fig. 3은 Cu-Cr 합금박막의 조성을 0wt.%Cr에서 100wt.%Cr로 달리하였을 때 폴리이미드와 금속박막간의 필 접착력의 변화를 보여주고 있다. 합금박막의 두께가 200nm인 시편에서 순수한 Cu 박막의 경우는 접착력이 약 3g/mm으로 매우 낮은 값을 가지나 Cr의 함량이 증가함에 따라 필 접착력은 급격히 증가하는 거동을 보이다가 Cu-22, 33wt.% Cr 조성의 시편에서 약 60g/mm 정도로 가장 높은 필 접착력이 얻어졌다. 그 이상의 Cr이 함유된 조성(70, 100wt.% Cr)에서는 필 접착력이 최대값에 비해 오히려 감소하는 것이 보여지며 특히 순수한 Cr일 경우에는 40g/mm정도로 최대치에 비해 20g/mm 정도가 감소한 것을 알 수 있다. 이는 합금박막의 두께가 동일한 이전의 실험결과⁵⁾와 비교해 볼 때 동일한 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다. 합금박막의 두께가 50nm인 시편에서도 Cu-33wt.% Cr 조성에서 가장 높은 접착력인 60g/mm을 얻을 수 있었다. 순수한 Cr 박막일 경우는 53g/mm으로 최대값에 대한 접착력 감소가 약

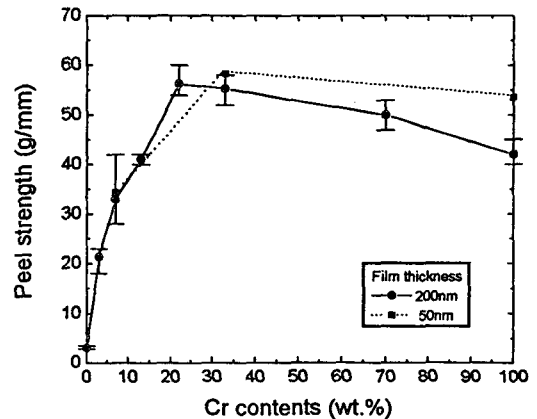


Fig. 3. Average peel adhesion strength between Cu-Cr alloy thin films and polyimide.

7g/mm으로 앞서 200nm 두께보다는 감소폭이 상대적으로 작음을 알 수 있다.

N. J. Chou 등이 XPS로 관찰한 결과에 의하면 Cr은 폴리이미드내의 주원소인 C, O와 강한 화학결합을 하여 계면에서의 결합력을 매우 증가시킨다¹¹⁻¹³⁾ Cu는 폴리이미드와 매우 약한 결합이 이루어져 불완전한 계면을 형성시키기 때문에 실제 접착력에는 거의 영향을 미치지 않는다고 보고되었다^{14, 15)}. 따라서 Fig. 3에서 Cu-22, 33wt.%Cr의 합금박막 조성까지 필 접착력이 증가하는 것은 계면에서의 Cr과 폴리이미드 원소와의 화학결합의 수가 증가하여 계면결합력이 증가하였기 때문임을 알 수 있다. 70, 100wt.% Cr의 조성을 가진 합금박막에서는 Cr의 양이 필 접착력이 최대값을 가지는 Cu-22, 33wt.% Cr 조성보다 많기 때문에 계면결합력이 더 클 것으로 예상할 수 있으나 필 접착력이 최대값에 비해 감소하는 것은 Cr의 함량 변화가 계면결합력외에 금속박막의 기계적 특성을 변화시켰기 때문으로 생각할 수 있다. Cu-Cr 합금박막에서 Cr 함량이 증가할수록 합금박막의 취성이 증가할 것이다. 또한 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Cu 함량이 많은 합금박막은 소성변형이 쉽게 되는 FCC 구조를 가지고 있으며 Cr 함량이 많은 합금박막의 결정구조는 BCC 구조이다. 이렇게 Cr 함량에 따라 변한 Cu-Cr 합금박막의 기계적 특성은 필 접착력에 영향을 미칠 것이다. Cr 함량이 같은 경우 합금박막의 두께에 관계없이 금속박막/폴리이미드 계면의 결합력은 동일할 것이다. Cu-Cr 합금박막의 두께가 작은 경우 Cr 함량에 따른 합금박막의 기계적 특성 변화가 적을 것이므로, Cr 함량 증가에 따라 접착력의 감소가 작은 현상(Fig. 3의 50nm 경우)도 설명될 수 있다.

Fig. 3에서와 같이 순수한 Cr 박막일 경우보다 Cr이 20, 30wt.% 정도 함유된 Cu-Cr 합금박막에서 폴리이미드와의 필 접착력이 가장 큰 것은 Cr의 함량에 따른 Cu-Cr 합금박막의 기계적 특성 변화가 필 접착력에 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다.

3. 3. 금속박막의 소성변형량

필 테스트후 떼어 낸 두께 20 μ m의 금속박막을 XRD를 이용하여 Cr 함량에 따른 반가폭 변화를 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Cu-13wt.% Cr 조성까지는 0.56° 이하로 낮은 반가폭을 나타내나 Cu-33wt.%Cr 조성에서 0.65° 이상의 최대값을 보이다가 Cu-70, 100wt.% Cr의 조성에서는 또다시 0.6° 이하로 크게 감소한 것을 알 수 있다. 금속이 소성변형을 받게 되면 내부의 결정립들이 불균일변형을 일으켜 x-ray 피이크의 line broadening이 증가하게 된다¹⁶⁾. 따라서 Fig. 4에서 측정된 반가폭 값은 금속박막이 필 테스트 동안 받은 소성변형 에너지와 직접적으로 비례함을 알 수 있다. 필 접착력이 최대값을 가지는 합금박막의 조성에서 소성변형량도 최대가 되며 Cu-70, 100wt.% Cr의 조성에서는 상대적으로 소성변형량이 작음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 3의 필 접착력 변화 거동과 유사하였다. 이와 같은 결과에서 볼 때 필 접착력은 계면결합력 외에도 금속박막의 소성변형량에 의해 큰 영향을 받으며 Cr의 함량이 일정한계를 넘으면 필 테스트시 소성변형이 덜 일어난다는 것을 알 수 있었다.

Cu의 함량이 증가할수록 합금박막은 연성이 크며 FCC 구조를 가지기 때문에 소성변형이 잘 일어

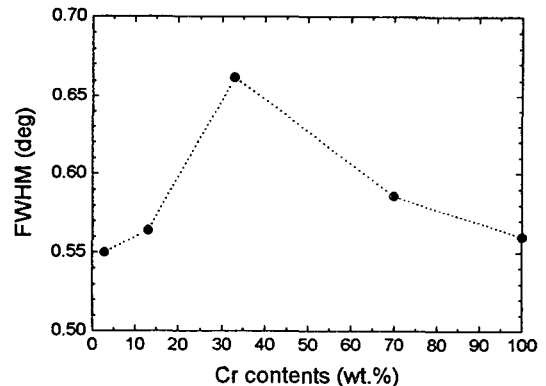


Fig. 4. Full width at half maximum of Cu (331) diffraction peaks measured on peeled metal strips.

나는 특성을 가지고 있다. 그러나, 취성이 큰 Cr의 함량이 증가하면 합금박막의 취성도 증가하며 Cu-33wt.% Cr 조성 이상에서는 BCC 구조를 가지기 때문에 소성변형이 쉽게 일어나기 힘든 기계적 특성을 가지게 된다. 취성이 큰 박막의 필 테스트 시에는 금속박막이 휘어질(bending) 때 폴리이미드와의 계면, 즉 합금박막이 큰 곡률을 가지게 된다. 합금박막의 두께는 전체 금속박막의 두께(20 μm)보다 매우 작으나 합금박막과 도금층사이에는 매우 강한 결합이 존재하므로 합금박막의 곡률에 따라 도금층을 포함한 금속박막 전체의 곡률(소성변형 정도)이 영향을 받을 것이다. 이와 같이 접착층으로 사용된 Cu-Cr 합금박막의 기계적 특성이 필 접착력을 좌우하는 도금층을 포함한 금속박막의 소성변형량에 큰 영향을 미치며, Cr의 함량이 일정 한계(33wt.%)를 넘어서면 소성변형량을 크게 감소시킨다.

4. 결 론

스퍼터링으로 Cr의 함량을 0에서 100wt.%로 달리하여 증착한 Cu-Cr 합금박막과 폴리이미드사이의 필 접착력과 금속박막의 소성변형량을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1) Cu-Cr 합금박막은 Cr의 함량에 따라 결정구조가 변화하여, 낮은 Cr 함량에서는 Cr이 과포화된 FCC 단일상을 나타내나 33wt.% 이상의 Cr이 함유되면 BCC 구조를 나타내었다.

2) Cu-Cr 합금박막과 폴리이미드사이의 필 접착력은 계면에서 원자들 사이의 실제 결합력뿐만 아니라 필 테스트 동안 금속박막이 받게 되는 소성변형량에도 큰 영향을 받는다.

3) Cu-Cr 합금박막과 폴리이미드사이의 필 접착력은 조성 변화에 따라 계면에서의 원자들간의 실제 결합력과 합금박막의 기계적 특성 변화로 인해 필 테스트동안 금속박막의 소성변형량이 달라져

순수한 Cr 박막일 경우보다 Cr이 20-30wt.% 정도 함유된 시편에서 최대값을 나타낸다. 또한 같은 조성의 합금박막에서는 합금박막의 두께가 감소할수록 박막의 기계적 특성이 필 접착력에 미치는 영향이 감소하였다.

후 기

본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1994)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski : Microelectronics Packaging Handbook, VNR, New York, (1989) 411
2. D. A. Doane and P. D. Franzon : Multichip Module Technologies and Alternatives, VNR, New York, (1993) 403
3. John H. Lau : Handbook of Tape Automated Bonding, VNR, New York, (1992) 1
4. 김영호 : 91 첨단공학 (신소재 분야) 연구보고서, 교육부 (1992) 4
5. 서환석, 김기범 : 한국표면공학회지, 27 (1994) 261
6. J. H. Lim, T. G. Lee, and Y.-H. Kim : The Second Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, Vol. 2 (1995) 1127
7. A. G. Dirks and J. J. van Broek : J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985) 2618
8. J. Kim, S. H. Wen, and D. Yee : J. Vac. Sci. Technol., A6 (1988) 2366
9. J. Schamann, W. Brückner, and A. Heinrich : Thin Solid Films, 228 (1993) 44

10. D. McIntyre, J. E. Sundgren, and J. E. Greene : J. Appl. Phys., 64 (1988) 3689
11. N. J. Chou and C. H. Tang : J. Vac. Sci. Technol., A2 (1984) 751
12. N. J. Chou, D. W. Dong, J. Kim, and A. C. Liu : J. Electrochem. Soc., 131 (1984) 2335
13. A. Chenite, A. Selmani, and A. Yelon : J. Vac. Sci. Technol., A12 (1994) 513
14. R. C. White, R. Haight, B. D. Silverman, and P. S. Ho : Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 481
15. G. D. Davis, B. J. Rees, and P. L. Whisnant : J. Vac. Sci. Technol., A12 (1994) 2378
16. B. D. Cullity : Element of X-ray Diffraction, 2nd ed., Addison Wesley, (1978) 285