

Polyetherimide 접착제의 표면 처리에 따른 MCM-D 계면 접착력 및 고온고습 신뢰성 변화에 관한 연구

윤현국 · 고희수 · 백경욱
한국과학기술원 재료공학과

A Study on the Effect of Polyetherimide Surface Treatment on the Adhesion and High Temperature/High Humidity Reliability of MCM-D Interface

Hyun-Gook Yoon, Hyoung-Soo Ko, and Kyung-Wook Paik

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Materials Science and Engineering
373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejeon 305-701

(1999년 7월 6일 받음, 1999년 10월 9일 최종수정본 받음)

초 록 Polyetherimide와 실리콘 사이의 RIE 처리 및 알루미늄 킬레이트 계열의 adhesion promoter 처리에 따른 접착력과 고온고습환경에서의 신뢰성 변화를 연구하였다. 실험 방법으로는 180° 필 테스트 및 「85℃ 85%」 테스트, SEM, AFM, 증류수 접촉각 실험이 수행되었다. O₂ RIE 실험 결과 초기 접착력은 RIE 처리시간에 따라 약간의 변화를 가져왔으나 고온고습 환경에서의 저항성은 급격히 떨어지는 것이 관찰되었고 이것은 표면 거칠기의 영향이 아닌 표면의 친수성 정도에 따른 것으로 나타났다. Al-chelate adhesion promoter의 경우 초기 접착력에는 변화가 없으나 고온 고습환경에서의 저항성이 크게 증가하였는데 이것은 표면이 소수성으로 변한 데 따른 것으로 나타났다.

Abstract The adhesion strength and high temperature/high humidity reliability of polyetherimide (PEI) adhesive on silicon wafer after being treated by each reactive ion etching (RIE) Aluminum (Al)-chelate adhesion promoter were investigated. 180° peel test and 「85℃ 85%」 humidity test were performed for the initial adhesion strength and high temperature/high humidity reliability, respectively. For investigating surface effect scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), deionized (DI)-water contact angle studies were carried out. To investigate RIE effect, PEI was treated with O₂ RIE, and then laminated. The initial peel strength increased slightly from 1.6 kg/cm for the first 2 minutes, and then decreased. High temp/high humid resistance decreased rapidly by RIE etching. RIE treatment on PEI affected on both of roughness and hydrophilicity increase. Aluminum-chelate adhesion promoter was coated by spinning on silicon wafer. The initial peel strength showed no effect of adhesion promoter treatment, but high temp/high humidity resistance increased remarkably. Al-chelate adhesion promoter did not affect the roughness but increased hydrophilicity.

1. 서 론

Multichip module-dielectric deposited (MCM-D) 에 서 이루어지는 층간 접착력의 주요 문제에는 절연물질인 폴리이미드와 금속층 간의 접착력, 절연물질인 폴리이미드와 접착물질 폴리머와의 접착력, 그리고 접착물질 폴리머와 기판과의 접착력으로 나누어 볼 수 있다. 실제 MCM-D의 공정에서는 각 계면층에서의 박리 (delamination) 문제, 특히 고온고습 환경에서의 박리현상으로 인한 신뢰성의 저하가 중요한 문제로 대두되고 있으며^{1,2)} 기계적 stress 분석, 폴리머 물질개량 등의 측면에서 활발한 연구가 진행되고 있다.³⁾

본 연구에서는 MCM-D에서 접착물질로 이용되고 있는 폴리에테르이미드 (Polyetherimide: PEI) 인 Ultem 1000 폴리머와 실리콘 기판사이의 접착력 및 고온고습 환경에서

의 박리현상 문제가 주로 어떤 표면 환경에 영향을 받는지 조사하기 위하여 표면처리에 따른 계면 성질의 변화와 그에 따른 접착력 및 신뢰성의 변화를 관찰하였다. 표면 처리 방법은 RIE, 알루미늄 킬레이트 (Al-chelate) 계열의 adhesion promoter를 사용함으로써 계면의 성질을 다르게 하였으며, 이에 따른 접착력의 변화와 고온고습 환경에서의 신뢰성의 변화는 180° peel test 및 85℃ 85% humidity test로 측정하였고, 계면의 물리적 화학적 변화는 SEM, AFM, DI-water 접촉각 측정으로 관찰하였다.

2. 실험 방법

접착제로 사용되는 polyetherimide로는 GE 사의 Ultem 1000 제품을 사용하였으며 그 구조식은 Fig. 1과 같다. 표면 처리를 위하여 사용된 물질은 Al-chelate로 이루어진 adhesion promoter로 Hitachi사의 Coupler-3을 사용하



Fig. 1. Chemical structure of Ultem 1000.

였다. Hitachi의 adhesion promoter Coupler-3은 Al-chelate 구조로 되어 있으며 n-methyl pyrrolidone (NMP)에 용해되어 있다.

실리콘 기판은 1 × 4 (cm) 크기이다. Ultem polyetherimide 50 μm film O₂ RIE를 170 mTorr, 200 W에서 1, 2, 3, 5분 에칭 처리하였다. Adhesion promoter 실험으로는 Hitachi의 Coupler-3를 실리콘 경면 위에 3000 rpm, 30 sec 스피코팅 (spin coating) 한 후 320°C에서 4분간 경화 (curing or solvent drying) 하였다. 위와 같이 처리한 필름 및 실리콘을 55 psi, 300°C에서 1시간 라미네이션 시킴으로서 시편을 준비하였다.

표면 접착력은 자체 제작한 peel test 장비로 180° 필 테스트를 분당 5 mm 속도로 수행하였다. 고온 고습 환경에서의 신뢰성 테스트를 위하여 85°C, 85% humidity chamber를 사용하였다. 표면 거칠기 (roughness) 측정을 위하여서는 SEM과 AFM을 사용하였으며, 표면의 친수성 정도를 알아보기 위하여 Rame-Hart contact angle goniometer 100-22 장비로서 DI-Water 접촉각 (contact angle)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1) RIE 처리 효과

Fig. 2은 RIE 처리 시간에 따른 초기 접착력의 변화 그래프이다. RIE 처리하지 않은 샘플의 경우 1.6 kg 정도의 접착력이 처리 시간이 증가함에 따라 초기에는 접착력이 증가하는 경향을 나타내다가 다시 감소하는 경향을 나타내고 있다. RIE 시간이 어느 정도 경과한 이후 접착력이 감소하는 것은 지속적인 RIE가 표면을 개질하는 정도를 넘어서 표면을 약화시키기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 RIE 처리 시간을 달리하는 각각의 시편을 85°C, 85% 신뢰성 테스트 한 결과이다. RIE 처리하지 않은 샘플의 경우 48시간 후에 모두 박리되는 데 반해 RIE 처리를 5분간 한 경우에는 2시간을 견디지 못하고 모두 박리된다. RIE 1분 처리한 것은 24시간을 견디지 못한다. 이 결과로 알 수 있는 것은 RIE 처리를 전혀 하지 않은 샘플에 비해 1분이라도 RIE 처리를 한 경우 고온고습 환경에 대한 신뢰성이 매우 나빠지고, RIE 처리 시간이 증가함에 따라 고온고습 환경에서의 신뢰성이 더 나빠지게 된다는 것이다.

Fig. 4는 RIE 처리 시간에 따른 PEI의 표면을 SEM (2만배) 촬영한 것이다. RIE에 의하여 표면 거칠기가 크게 증가됨을 알 수 있다. Fig. 5는 거칠기의 정량화를 위하여 AFM으로 측정된 결과이며, Fig. 6은 표면 거칠기의 증가 정도를 보여주고 있다. RIE 처리를 하지 않은 PEI의 경우

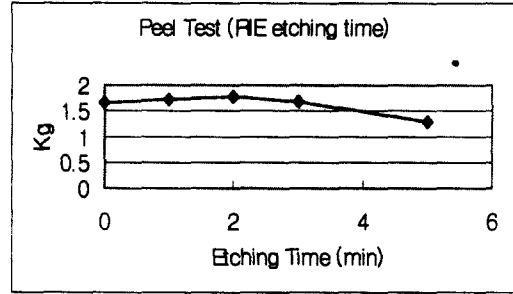


Fig. 2. Adhesion strengths varied on the RIE treatment.

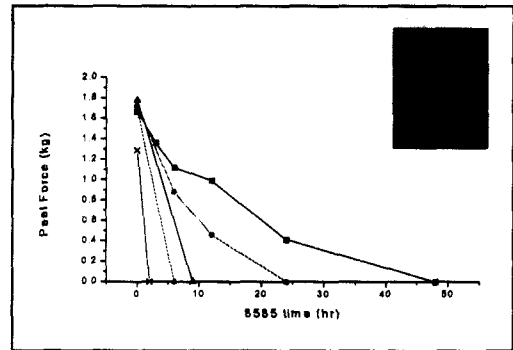


Fig. 3. 8585 reliability test results of RIE treatment on PEI.

9.8Å의 평균 거칠기를 가지던 것이 RIE 처리에 따라 계속적으로 거칠기가 증가하여 5분을 처리해 줄 경우 평균 58Å의 거칠기 값을 보여 약 6배 정도 증가하게 된다.

Fig. 7은 RIE 처리 시간에 따른 DI-water에 대한 접촉각의 변화 그래프이다. 접촉각은 RIE 처리하지 않은 PEI의 경우 78°, 매우 소수성 (hydrophobic) 하지만, 1분 처리한 경우 46도로서 급격히 친수성 표면으로 바뀌게 되며 5분간 처리한 경우 22.7°로서 매우 친수성화 한다. Bare silicon의 DI-water contact angle은 42°이다. 앞의 Fig. 2에서 가장 초기 접착력이 좋게 나타나는 RIE 처리 시간은 2분이었다. 2분 이후에 접착력이 감소하는 경향을 나타내는 것은 PEI 필름의 약화현상으로도 볼 수 있으나, bare silicon의 접촉각과 비교해 볼 경우 가장 가까운 접촉각을 가지는 RIE 처리시간이 또한 2분이라는 것에 주목할 수 있다. DI-water 접촉각은 친수성을 나타내는 값이며 표면의 친수성 정도는 전기음성도, 극성, 수소결합 등의 영향을 받을 것이므로 이 결과로서 표면의 친수성 정도가 비슷한 경우 표면의 극성 등이 비슷한 값이 되게 되어 강한 접착력을 가지게 된다고 볼 수 있다. 그러나, Fig. 3의 85°C, 85% 신뢰성 결과와 Fig. 7의 접촉각 결과를 비교하여 보면 PEI의 표면이 친수성화 할수록 고온 고습 환경에서의 신뢰성은 급격히 떨어지게 된다. 그 이유는 표면이 친수성이 될수록 수분과 보다 안정하게 계면을 형성할 수 있게 되는 것으로 생각된다.

이 결과로써 다음의 접착력의 강화와 고온 고습 환경에서의 박리현상을 고찰할 수 있다. 아무런 표면 처리하지 않은 PEI의 계면은 소수성이며 거칠기 값이 작고, 실리콘의 표면은 친수성이면서 거의 거칠기가 존재하지 않는다. RIE

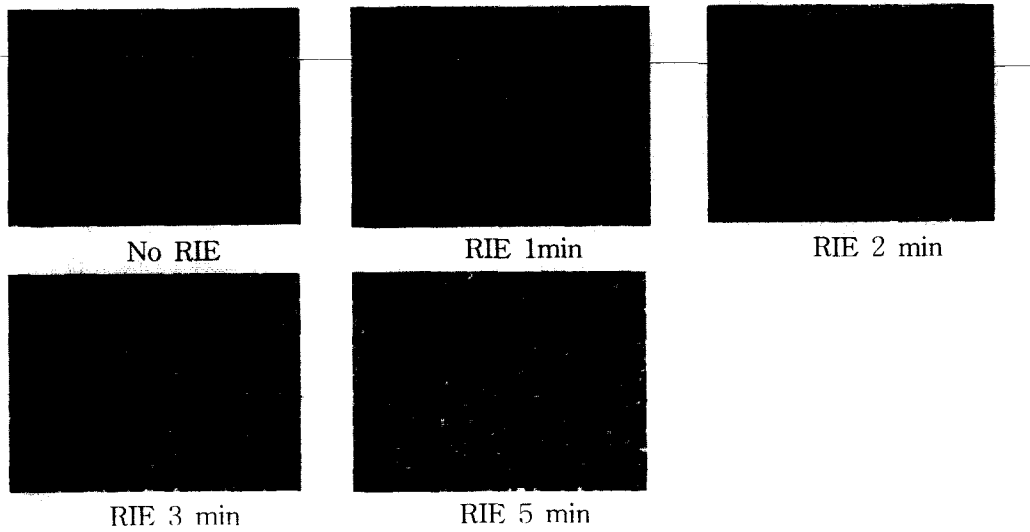


Fig. 4. SEM image of PEI treated by RIE.

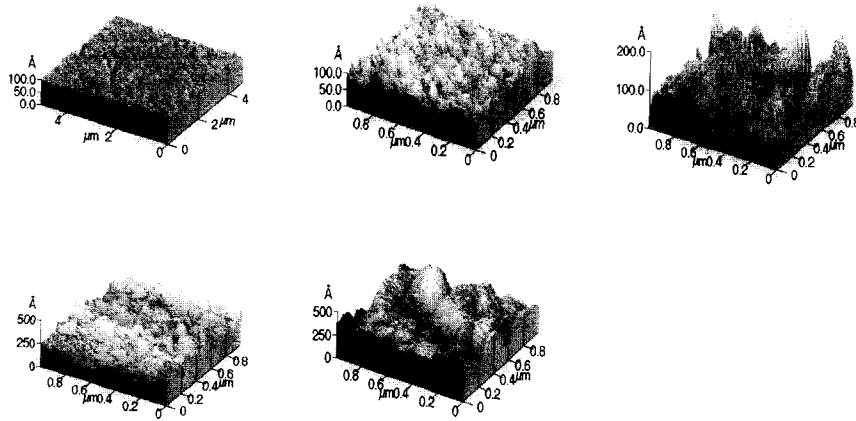


Fig. 5. AFM image and roughness of PEI treated by RIE.

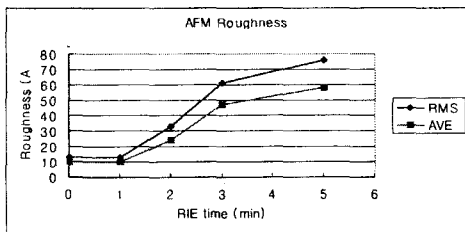


Fig. 6. RIE time vs. roughness of PEI treated by RIE.

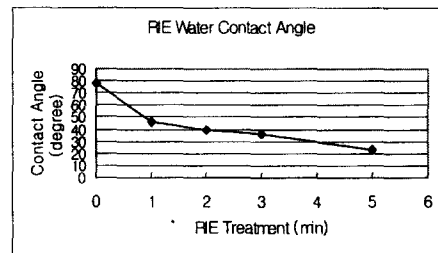


Fig. 7. DI-Water contact angle change with RIE treatment time.

처리에 의해 PEI의 표면은 친수성으로 바뀌게 되며 거칠기가 증가하게 되지만, 화학 결합의 변화는 보이지 않는다. 이에 따른 초기 접착력은 작게 증가하는 한편 고온고습 환경에서의 신뢰성은 매우 크게 감소하는 결과를 가져왔다. 첫째로 초기 접착력의 작은 증가는 거칠기의 증가가 한가지 원인이 될 수 있으며, 또한 두 계면이 비슷한 성질 (모두 친수성)로 전환됨에 따른 원인도 있을 수 있다. 그러나 이 두 가지 효과는 접착력을 크게 향상시킬 정도로 강하지는 않다. 두번째로, 고온고습 환경에서의 박리문제는 PEI가 친수성이 되어감에 따라 수분의 침투가 용이해지고, 또한

수분과의 계면 형성이 안정하게 되는 데 따른 것으로 보인다. 또 다른 가능한 원인은 RIE 처리 시간이 증가함에 따라 PEI가 약해지는 것도 가능하리라고 생각된다. 그러나 RIE 처리시간이 단 1분일지라도 급격히 표면이 친수성으로 바뀌고 또한 고온고습 환경에서의 신뢰성도 급격히 떨어지는 것으로 보아 표면의 친수성 정도가 박리현상을 크게 좌우하는 요인이라고 생각된다.

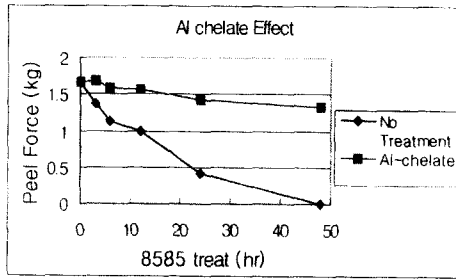


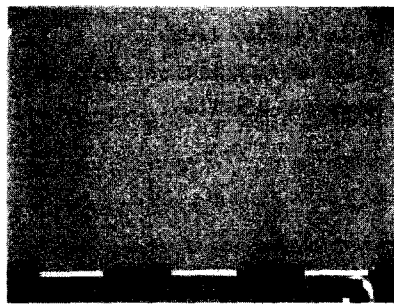
Fig. 8. 8585 test results of adhesion promoter treated Si and bare Si on PEI.

2) Adhesion promoter treatment

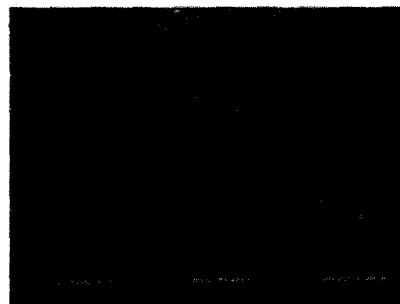
Adhesion promoter를 처리하지 않은 것과 처리한 것의 초기 접착력은 각각 1.664kg과 1.672kg으로 거의 비슷하게 나타났다. 그러나 고온고습 환경에서의 신뢰성 테스트 결과는 매우 다른 양상을 보인다. 아무런 처리도 하지 않은 경우 48시간 이내에 모두 박리되는 결과를 보이지만, adhesion promoter를 처리한 경우 48시간 이후에도 1.33kg이라는 매우 좋은 접착력을 유지하는 것을 볼 수 있다

(Fig. 8). 즉 이 실험으로 알 수 있는 것은 Al-chelate로 되어 있는 adhesion promoter의 경우 초기의 접착력 자체를 강하게 하는 것은 아니고, 단지 고온 고습 환경에서의 신뢰성을 좋게 한다는 것을 알 수 있다. Adhesion promoter를 사용할 경우 표면 거칠기가 증가하고 이로 인하여 고온고습 환경에서의 접착력, 즉 신뢰성도 증가하게 된다고 가정할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 SEM, 및 AFM 측정을 하였다. 그 결과 Al-chelate 처리한 경우와 처리하지 않은 경우의 거칠기의 변화는 거의 없다. 따라서 거칠기의 증가에 의한 기계적 접착이론 (mechanical interlocking theory)⁴⁾는 이 경우, 즉 Al-chelate 계열의 adhesion promoter가 고온고습 신뢰성을 증가시키는 원인에 대한 이론적 해명은 되지 못한다는 것을 알 수 있다(Fig. 9, 10).

Fig. 11은 피착물인 실리콘의 표면에 Al-chelate를 처리하였을 경우와 처리하지 않은 경우, 그리고 접착제인 PEI의 DI-water 접촉각을 나타내고 있다. Al-chelate 처리하지 않은 bare silicon의 경우 42.0 도의 DI-water 접촉각을 가지며 비교적 친수성이라고 할 수 있다. 그런데 접착제인 PEI를 아무 처리하지 않은 상태에서는 78°의 접촉

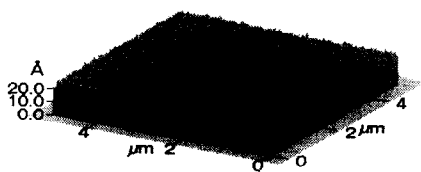


Bare Silicon

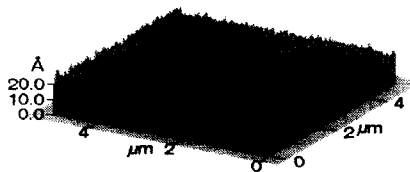


Al-Chelate Coated Silicon

Fig. 9. SEM image of bare Si and Al-chelate coated Si wafer.



Bare Silicon



Al-Chelate Coated

	Bare Si	Al-Chelate Coate
PTV	22	19
RMS	1.4	1.6
AE	0.97	1.3

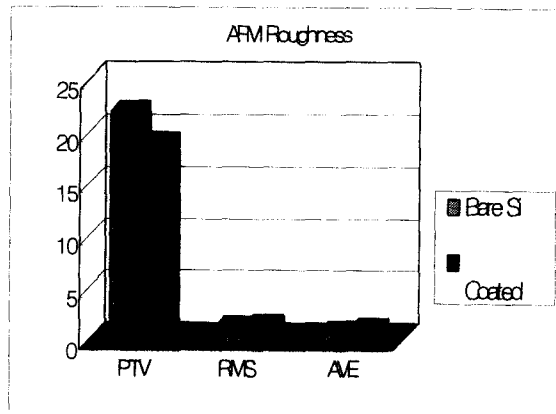


Fig. 10. AFM roughness results of bare Si and Al-chelate coated Si wafer.

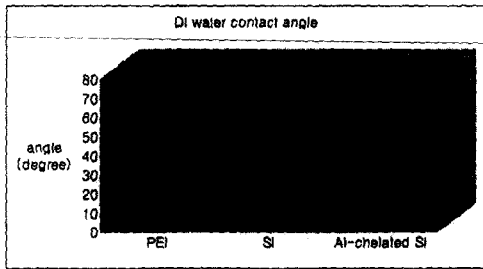


Fig. 11. DI-water contact angle data.

각을 가지며 매우 소수성이다. 비교적 친수성인 실리콘 표면을 adhesion promoter 처리를 한 경우에는 62.5°의 접촉각을 가지게 되어 소수성 표면으로 전환시키게 된다. 이 실험 결과로서 생각할 수 있는 것은 서로 소수성 표면을 이루게 되고 소수성 표면끼리의 접촉으로 계면이 형성되게 되므로, 고온고습 환경이라 하더라도 습기의 침투가 어렵게 되어 접착력 자체가 증가하기 보다는 고온고습 환경에서도 박리현상이 일어나기 힘들 것이라는 점이다. 실제로 Fig. 9의 85℃, 85% test 시간에 따른 peel test 값의 결과를 보면 초기 접착력 자체는 크게 변화하지 않고 단지 고온고습 환경에서도 신뢰성이 높게 나타나는 것임을 알 수 있다.

4. 결 론

RIE 실험과 Al-chelate 계열의 adhesion promoter 실

험을 통하여 초기의 접착력과 고온고습 환경에서의 박리 양상을 관찰한 결과 초기의 접착력은 표면의 거칠기와 친수성 정도의 유사성에 영향을 받음을 알 수 있었다. 표면 거칠기가 증가함에 따라, 표면의 친수성 정도가 유사해짐에 따라 접착 초기의 접착력은 다소 증가하게 된다. 고온고습 환경에서의 박리현상의 경우는 이와는 달리 표면의 친수성 정도에 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 접착하는 양 물질의 계면이 모두 소수성 계면을 이룰 경우 크게 신뢰성이 증가하며 양 계면이 모두 친수성인 경우 신뢰성이 크게 감소됨을 확인하였다. 접착 초기의 접착력의 문제와 고온고습 환경에서의 신뢰성의 문제는 서로 다른 메커니즘에 의해 결정되는 것으로서, 구분 지어 별개의 관점에서 접근하여야 함을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. R.R. Tummalar, *Microelectronics Packaging Handbook*, Chapman&Hall, p. 4 (1989).
2. C. Chao, *IEEE Trans Compon. Packaging Manuf. Technology*, CHMT-D 180 (1989).
3. J. Kim, J. Lin, K. Paik, and Y. Earmne, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 3507 (1999).
4. A.V.Pocius, *Adhesion and Adhwsives Technology*, Hanser, p. 126 (1997).