Desmear 습식 표면 전처리가 무전해 도금된 Cu 박막과 FR-4 기판 사이의 계면 접착 기구에 미치는 영향

민경진 · 박영배[†]

안동대학교 신소재공학부 청정소재기술연구센터

Effect of Desmear Treatment on the Interfacial Bonding Mechanism of Electroless-Plated Cu film on FR-4 Substrate

Kyoung-Jin Min and Young-Bae Park[†]

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

(2009년 9월 29일 접수 : 2009년 11월 16일 채택)

Abstract Embedding of active devices in a printed circuit board has increasingly been adopted as a future electronic technology due to its promotion of high density, high speed and high performance. One responsible technology is to embedded active device into a dielectric substrate with a build-up process, for example a chip-in-substrate (CiS) structure. In this study, desmear treatment was performed before Cu metallization on an FR-4 surface in order to improve interfacial adhesion between electroless-plated Cu and FR-4 substrate in Cu via structures in CiS systems. Surface analyses using atomic force microscopy and x-ray photoemission spectroscopy were systematically performed to understand the fundamental adhesion mechanism; results were correlated with peel strength measured by a 90o peel test. Interfacial bonding mechanism between electroless-plated Cu and FR-4 substrate seems to be dominated by a chemical bonding effect resulting from the selective activation of chemical bonding between carbon and oxygen through a rearrangement of C-C bonding rather than from a mechanical interlocking effect. In fact, desmear wet treatment could result in extensive degradation of FR-4 cohesive strength when compared to dry surface-treated Cu/FR-4 structures.

Key words electroless-plated Cu, FR-4, desmear treatment, adhesion, chip-in-substrate.

1. 서 론

전자기기의 급속한 고성능화, 경박단소화 및 저가격 추세에 따라 전자 소자 부품 자체의 소형화 구현이 그 어느 때 보다 중요하게 되었다. 제품의 신호 지연의 감소와 패키지의 면적 감소 추세에 대응하기 위해 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 다양한 반도체 소자들을 인쇄 회로 기판 내부에 실장시키는 칩 내장 기관형 반도체 패키지 (Chip-in-Substrate, CiS) 기술 개발이 최근 활발히 이루어지고 있다.¹⁻⁵⁾ 특히 인쇄 회로 기판의 상·하부에 입출력 단자를 가지는 칩 내장 기관형 반도체 패키지 구현을 위해서는 인쇄 회로 기판 내 실장된 반도체 소자 상부의 절연 기판을 관통시켜 전도성 비어를 형성시키는 회로 연결 기술이 필요하다. 하지만 절연 기판의 소수성 표면으로 인해 비어를 채우는 전도성 Cu 금속층과 절연 기판 사이의 이중 소재 계면 접착력은 매우 낮아 성공

적인 집적 공정이 어려울 뿐만 아니라, 실제 사용 조건에서의 장기간 신뢰성을 보장하기 어려운 문제점이 발생하게 된다. 따라서 칩 내장 기관형 반도체 패키지 내 금속 전도성 비어의 우수한 계면 접착력 확보를 위해 반응성 gas를 이용한 건식 및 알칼리 습식 표면 전처리를 통한 이중 소재 사이 계면 접착력 향상 방안이 필수적으로 요구된다.

기존의 플라즈마 전처리를 이용한 건식 표면 전처리는 챔버 내 O₂ 이온과 FR-4 기판의 반응성을 이용해 기판

Fig. 1. Schematic diagram of Chip-in-Substrate (CiS) structure.

[†]Corresponding author

E-Mail : ybpark@andong.ac.kr (Y. -B. Park)

표면을 화학적으로 C와 O 원자 간 결합이 활성화된 상태로 변화시킬 수 있으며, 이는 Cu 금속층과 폴리머 기판 사이 계면 접착력 향상에 기여할 수 있다고 일부 보고된 바 있다.^{6,8)} 하지만 이와 같은 건식 기판 표면 전처리 방식은 공정 특성상 초고진공이 요구되어 생산성이 크게 저하되는 문제점을 내포하고 있다. 최근에는 이러한 고진공 장비를 이용한 건식 표면 전처리의 문제점을 해결하기 위한 대체 공정으로써 단순한 공정 및 높은 생산성의 이점을 가지는 습식 표면 전처리 공정이 Cu 비어 형성에 적합하다고 보고되어지고 있다. Desmear 습식 표면 전처리는 비어 관통 시 형성된 폴리머 기판 벽면의 smear를 제거할 수 있을 뿐만 아니라 절연 기판의 표면 거칠기를 효과적으로 증가시키고 기공을 선택적으로 제거함으로써 절연 기판과 Cu 비어 사이의 계면 접착력 향상에 기여할 수 있다고 보고된바 있다.⁹⁾ 그러나 대부분의 기존 연구 결과에서는 알칼리 습식 기판 표면 전처리를 통해 형성된 무전해 Cu 도금 박막과 FR-4 기판 사이의 정량적인 계면 접착력 평가와 기판 표면 거칠기, 화학적 결합 상태 변화에 근거한 계면 접착 기구와의 상관관계에 대한 기초 연구는 충분히 이루어져 있지 못하다.

따라서 본 연구에서는 무전해 도금된 Cu 박막과 FR-4 기판 사이의 계면 신뢰성 확보를 위해 desmear 습식 표면 전처리를 도입하였으며, desmear 습식 표면 전처리에 따른 FR-4 기판과 무전해 Cu 도금 박막 사이의 계면 접착 기구를 기계적 고착 효과 관점에서의 표면 거칠기와 화학적 결합 효과 관점에서의 계면 결합 상태 변화를 정량적으로 분석하였다. 최종적으로 desmear 습식 표면 전처리에 따라 형성된 무전해 도금된 Cu 박막과 FR-4 기판 사이의 박리 강도를 90° 필 테스트를 통해 정량적으로 평가하였으며, 이를 토대로 desmear 습식 표면 전처리가 무전해 Cu 도금 박막과 FR-4 기판 사이 계면 접착 기구에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

Desmear 습식 표면 전처리 공정이 무전해 Cu 도금 박막/FR-4 기판 사이의 계면 접착 기구와 박리 강도에 미치는 영향을 분석하고자 전해 Cu 도금 박막/무전해 Cu 도금 박막/FR-4의 구조로 시편을 제작하였다. 절연 기판은 두께가 100 μm 인 직조 유리 섬유(glass fiber)에 에폭시가 함침된 구조를 가지는 FR-4 기판이 사용되었으며,¹⁰⁾ 아세톤으로 30초간 초음파 세척을 실시하여 FR-4 기판 표면의 오염 성분을 제거하였다. Desmear 습식 표면 전처리 공정의 경우, 에폭시를 부드럽게 처리해주는 sweller (NaOH/기타 첨가제 합성액, 80°C), 표면 개질 및 smear 제거를 위한 알칼리 과망간산염(KMnO₄/기타 첨가제 합성액, 80°C), 알칼리 과망간산염 잔사를 환원시키기 위

한 neutralizer(H₂SO₄/기타 첨가제 합성액, 46°C) 처리 공정으로 나누어지며, 이때 각 처리는 roll-to-roll 방식으로 2.0 m/min의 속도로 9분간 진행하였다. 동 박막의 무전해 도금 공정은 기판 표면의 극성 부여를 위해 촉매(Pd/Sn type, 40°C) 처리를 하였으며, 무전해 Cu 도금을 10분간 실시하여 0.6 μm 의 두께로 무전해 Cu 도금 박막을 FR-4 기판 위에 형성시켰다. 또한 0.6 μm 의 Cu 박막은 매우 얇아 90° 필 테스트가 어렵기 때문에 추가적인 전해 Cu 도금을 통해 Cu 박막의 두께를 증가시켰다. 전해 Cu 도금은 CuSO₄ 용액에 H₂SO₄, HCl, 첨가제를 넣고 충분히 교반시킨 용액에서 전류밀도를 20 mA/cm²로 50분간 도금을 실시하였으며, 이때 얻어진 전해 Cu 도금 박막의 두께는 27 μm 로써 모든 시편에 대해 일정하게 유지시켜 박리 시 발생하는 금속 박막의 소성 굽힘 변화를 최소화하였다.¹¹⁻¹⁴⁾ 90° 필 테스트는 20 N load-cell이 장착된 미소 인장 시험기에서 5 × 50 mm 크기의 시편을 2 mm/min의 속도로 박리시켜 하중 대 변위 곡선을 측정하였으며, 박리 강도(peel strength, P)는 측정된 박리 하중을 시편의 선평으로 나눈 값으로 정의하였다. Desmear 습식 표면 전처리에 따른 FR-4 기판의 표면 거칠기를 정량화하기 위해 주사형 원자력 현미경(Atomic Force Microscopy, AFM)을 이용하여 30 μm × 30 μm 의 면적에서 평균 거칠기(average roughness, Ra)를 측정하였다. 또한 desmear 습식 표면 전처리에 따른 FR-4 기판의 표면과 파면의 미세 구조를 전계방출 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다. Desmear 습식 표면 전처리에 의해 개질된 FR-4 기판 표면과 금속 파면의 화학적 결합 상태 변화를 관찰하기 위하여 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 분석을 하였다. XPS 분석은 VG Microtech ESCA2000의 Al-K α (1486.6eV)를 X-ray 원으로 사용하였고, 이때 binding energy scale은 C 1s의 C-C결합(284.7eV)을 기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

Desmear 습식 표면 전처리에 따른 FR-4 기판 표면 형상의 변화를 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과, desmear 습식 표면 전처리 시의 FR-4 기판 표면에서는 기판 표면 전처리 전의 FR-4 기판 형상과 유사하게 모두 기포 형태의 공공(blister)이 존재하였으나, desmear 습식 표면 전처리에 따라 형성된 공공의 크기는 습식 표면 전처리 전과 비교해 더욱 넓어진 것을 확인할 수 있었다. 또한 desmear 습식 표면 전처리에 따른 매끄러운 FR-4 기판 표면의 거칠기를 정량적으로 평가하기 위해 AFM을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 desmear 습식 표면 전처리 전과 후의

(a)

(b)

Fig. 2. FE-SEM images of FR-4 surface (a) without and (b) with desmear treatment.

Ra값은 각각 393, 349 nm로 측정되었다. 기존 연구 결과에 따르면 desmear 습식 표면 전처리는 폴리머 기판 표면을 강하게 에칭시켜 공공을 선택적으로 제거할 뿐만 아니라 표면 거칠기도 크게 증가시켜 절연 기판과 Cu 비어 사이의 계면 접착력 향상에 기여할 수 있다고 보고된 바 있다.⁹⁾ 그러나 본 실험 결과에서 desmear 습식 표면 전처리에 의해 FR-4 기판 표면은 선택적으로 에칭되었으나, 오히려 desmear 습식 표면 전처리 전의 FR-4 기판 표면과 비교해 공공이 넓어질 뿐만 아니라 표면 거칠기 증가도 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험에 사용된 desmear 습식 표면 전처리는 무전해 도금된 Cu 박막과 FR-4 기판 사이 기계적인 고착 관점에서 효과적이지 못함을 알 수 있다.

Desmear 습식 표면 전처리에 따른 FR-4 기판의 화학적 결합 상태 변화를 관찰하기 위해 XPS로 분석하여 검출된 성분 비율을 Table 1에 나타내었다. Desmear 습식 표면 전처리 전과 후의 모든 FR-4 기판 표면에서는 C

Fig. 3. AFM images of FR-4 surface (a) without and (b) with desmear treatment.

Table 1. XPS atomic concentration of FR-4 surface without and with desmear treatment.

Sample	Atomic concentration (%)			
	C 1s	N 1s	O 1s	Si 2p
No-treatment	57.4	5.5	32.8	4.3
Desmear treatment	53.1	5.7	30.3	10.9

1s, O 1s, N 1s, Si 2p peak들이 존재하였다.⁶⁾ Desmear 전처리 후의 FR-4 표면 성분 비율은 표면 전처리 전의 FR-4 기판 표면과 비교해 C 1s, N 1s, O 1s 성분은 비교적 감소하는 거동을 나타내었으나 Si 2p 성분은 다소 증가하는 거동을 나타내었다. 이는 desmear 습식 표면 전처리에 따라 FR-4 기판 표면의 epoxy 성분이 강하게 에칭되어 유리 섬유가 부분적으로 기판 표면에 노출된 것에서 기인되며, Fig. 2에 관찰된 desmear 습식 표면 전처리에 따른 기판 표면의 미세 구조 변화와 밀접한 연관

Fig. 4. C 1s core-level XPS spectra of FR-4 substrate (a) without and (b) with desmear treatment.

Table 2. Peak area fraction change in C 1s core-level XPS spectra of peeled metal surface without and with desmear treatment.

Sample	C 1s peak area fraction (%)			
	C-C	C-O	C-O-C or C=O	COO
No-treatment	69.6	15.6	5.9	8.9
Desmear treatment	51.4	28.0	7.6	13.0

성이 있는 것으로 판단된다. Fig. 4와 Table 2는 각각 desmear 습식 표면 전처리 전과 후의 FR-4 기판 표면에 대한 C 1s 스펙트럼과 세부 결합에 대한 면적 분율을 나타내고 있다. Desmear 습식 표면 전처리 전과 후의 FR-4 기판 표면은 C 1s peak 분리 시, C-C (284.7 eV), C-O (286.3 eV), C=O (287.5 eV), COO (288.9 eV) 결합이 존재하였으나,⁶⁻⁷⁾ 각각의 상대 면적 분율은 desmear 전처리에 따라 변화를 나타내었다. Desmear 습식 표면 전처리에 따라 FR-4 표면은 C-C, COO 결합은 감소하였으나 C-O, C=O 결합은 증가하는 거동을 나타내었다. 이상의 기판 표면 전처리에 따른 XPS 분석 결과를 통해 desmear 습식 표면 전처리는 FR-4 기판 표면의 에폭시를 선택적으로 에칭시켜 직조 유리 섬유 주성분인 Si 함량이 다량 검출되었을 뿐만 아니라, 에폭시 성분의 화학적 구조 재배열도 수반되어 C-O, C=O 결합이 크게 증가한 것으로 사료된다. 기 연구 결과에 따르면 플라즈마 기판 표면 전처리에 의해 활성화된 C=O 결합은 Cu 박막과 폴리머 기판 사이에 Cu-Oxygen-Carbon 형태의 강한 계면 결합을 형성시켜 계면 접착력 향상에 기여할 수 있다고 보고된바 있다.¹⁵⁻¹⁶⁾ 따라서 본 실험에 사용된 demear 습식 표면 전처리는 이와 유사하게 기판 표면의

(a)

(b)

Fig. 5. FE-SEM images of delaminated (a) metal surface and (b) FR-4 surface with desmear treatment.

C-O, C=O 결합을 활성화시켜 무전해 Cu 도금액 내 Cu 이온과의 강한 화학적 결합을 발생시킨 것으로 판단되며, 이는 무전해 도금된 Cu 박막과 FR-4 기판 사이의 계면 접착 기구와 밀접한 연관성이 있는 것으로 사료된다.

Desmear 습식 표면 전처리에 따른 무전해 도금된 Cu 박막과 FR-4 기판 사이의 박리 강도를 90° 펄 테스트 방법을 통해 정량적으로 측정한 결과 25.6 ± 2.0 g/mm였으며, 박리 후의 파면 형상을 관찰하기 위해 박리된 금속 박막과 FR-4 기판의 파면 미세 구조를 FE-SEM으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과, desmear 습식 표면 전처리 후 금속 박막과 FR-4 기판의 파면에서는 Fig. 1(b)에서 관찰된 FR-4 기판 표면의 미세 구조와는 달리 기포가 거의 존재하지 않으며, 두 파면 형상은 서로 대칭을 이루고 있는 것으로 관찰되었다. Desmear 습식 표면 전처리에 따른 박리 시 발생된 파괴 경로를 보다 명확히 규명하기 위해 XPS를 이용하였으며, 금속 파면에서 검출된 성분 비율을 Table. 3에 나타내었다. Desmear

Table 3. XPS atomic concentration of delaminated metal surface without and with desmear treatment.

Sample	Atomic Concentration (%)					
	C 1s	N 1s	O 1s	Cu 2p _{3/2}	Cu 2p _{1/2}	Si 2p
Desmear treatment	43.9	0.5	31.2	2.3	2.2	19.9

습식 표면 전처리에 따른 금속 파면에서는 모두 에폭시의 주성분인 C, N, O와 직조 유리 섬유 주성분인 Si가 주성분으로 검출되었다. 반면 Cu의 함량은 5% 미만으로 소량 검출되었기 때문에 박리 시 얇은 FR-4 기판 내부로 파괴가 진행되었음을 알 수 있으며, 이는 무전해 Cu 도금 박막과 FR-4 기판 계면에서의 강한 화학적 결합 효과에서 기인된 것으로 판단된다. 그러나 우리의 이전 연구 결과¹⁷⁾에 따르면 Ar/O₂ 이온빔 건식 표면 전처리 역시 스퍼터 증착된 Cu 박막과 FR-4 기판 사이 강한 계면 결합을 형성시켜 본 실험과 유사하게 기판 내부 파괴가 발생함에도 불구하고, desmear 습식 표면 전처리 시의 박리 강도인 25.6 ± 2.0 g/mm와 비교해 61.3 ± 2.4 g/mm로써 상대적으로 크게 증가하는 거동을 나타내었다. 기존 연구 결과에 따르면 Cu 박막/폴리머 구조는 반응성 gas를 이용한 건식^{7,18-19)} 및 알칼리 습식 표면 전처리²⁰⁾에 의해 폴리머 기판 표면에 반응성 작용기들이 활성화되어 금속 박막과 폴리머 기판 사이의 계면 접착력 향상에 기여할 수 있으나, 부분적인 건식 표면 전처리²¹⁾의 물리적 충돌 및 습식 표면 전처리²²⁾의 화학적 에칭은 폴리머 기판 내부의 화학적 결합 상태뿐만 아니라 그 강도에도 영향을 주어 계면 접착력의 저하를 야기시킬 수 있다고 보고된바 있다. 따라서 desmear 습식 표면 전처리는 Ar/O₂ 이온빔 건식 표면 전처리와 비교해 FR-4 기판 내부의 약한 계면(weak boundary layer) 형성을 조장하여 기판 내부 강도 저하를 유발시킨 것으로 판단되나 현재까지의 실험 결과로부터는 desmear 습식 표면 전처리에 따른 약한 계면의 진위를 알 수는 없었다.

4. 결 론

본 실험에서는 desmear 습식 표면 전처리에 의해 형성된 무전해 Cu 도금 박막과 FR-4 기판 사이의 표면 거칠기, 화학적 결합 상태 변화에 근거한 계면 접착 기구와 이종 소재 사이 계면 접착력과의 상관관계에 대한 기초 연구를 진행하였다. 기계적 고착 효과 관점에서 desmear 습식 표면 전처리는 FR-4 기판 표면을 선택적으로 에칭시켰으나 오히려 기판 표면 전처리 전의 FR-4 기판 미세 구조와 비교해 공공이 넓어질 뿐만 아니라 표면 거칠기는 다소 감소하는 거동을 나타내었기 때문에 기계적인 고착 관점에서 효과적이지 못함을 알 수 있다. 반면 화학적 결합 효과 관점에서 desmear 습식 표면 전처리는 FR-4 기판 표면의 C-C 간 결합 재배열을 발생시켜

국부적으로 접착력 향상 작용기인 탄소와 산소 간 결합을 효과적으로 활성화시켰다. 이상의 결과로부터 desmear 습식 표면 전처리에 따른 무전해 Cu 도금 박막과 FR-4 기판 사이의 계면 접착 기구는 기계적 고착 효과 보다 계면에서의 화학적 결합 상태 변화가 주요 인자로 기여하는 것을 알 수 있다.

감사의 글

본 논문은 지식 경제부가 지원하는 국가 반도체 연구 개발사업인 “시스템집적반도체 기반기술개발사업(시스템 IC2010)”과 지식경제부 국가플랫폼기술개발사업의 지원으로 이루어진 결과입니다. 시편 제작에 도움을 주신 코리아써키트의 박정기씨께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. H. Chen, J. R. Lin, S. Chen, C. T. Ko, T. Y. Kuo, C. W. Chien, S. P. Yu, A. Ostmann and A. Neumann, in proceedings of the Electronics Packaging Technology Conf. (Singapore, 2004) p.595.
2. C. T. Ko, S. Chen, C. W. Chiang, T. Y. Kuo, Y. C. Shih and Y. H. Chen, in proceedings of the Electronic Components and Technology Conf. (Nevada, USA, 2004) p.322.
3. T. Löher, A. Neumann, L. Böttcher, A. Pahl, A. Ostmann, R. Aschenbrenner and H. Reichl, International Conference on Electronics Packaging Technology (Shenzhen, China, 2005) p.287.
4. S. C. Park, J. H. Lee, J. W. Lee, I. H. Lee, S. E. Lee, B. I. Song, Y. K. Chung and Y. B. Park, J. Microelectronics & Packaging Society, **14**(1), 61 (2007)
5. K. J. Min, S. C. Park, J. J. Lee, K. H. Lee, G. H. Lee and Y. B. Park, Journal of the Microelectronics & Packaging Society, **14**(1), 39 (2007)
6. Y. X. Liu, E. T. Kang, K. G. Neoh, J. F. Zhang, C. Q. Cui and T. B. Lim, IEEE Trans. Adv. Packag., **22**(2), 214 (1999).
7. B. I. Noh, C. S. Seok, W. C. Moon and S. B. Jung, Int. J. Adhes. Adhes., **27**(3), 200 (2007).
8. S. C. Park, S. H. Cho, H. C. Jung, J. W. Joung and Y. B. Park, Kor. J. Mater. Res., **17**(4), 215 (2007).
9. J. Shang and Y. I. Liu, Circuit World, **29**(4), 28 (2003).
10. R. P. Prasad, Surface Mount Technology: Principles and Practice, 3rd ed., p.129, Van Nostrand Reinhold, New York, USA (1989).
11. J. Y. Song and J. Yu, Acta Mater., **50**(16), 3985 (2002).
12. K. S. Kim and N. Aravas, Int. J. Solid. Struct., **24**(4), 417 (1988).
13. S. C. Park, K. J. Min, K. H. Lee, Y. S. Jeong and Y. B.

- Park, Kor. J. Mater. Res., **18**(9), 486 (2008).
14. A. J. Kinloch, C. C. Lau and J. G. Williams, Int. J. Fract., **66**(1), 45 (1994).
 15. J. Y. Park, Y. S. Jung, J. Cho and W. K. Choi, Appl. Surf. Sci., **252**(16), 5877 (2006).
 16. W. J. Lee and Y. B. Kim, Thin Solid Films, **517**(3), 1191 (2008).
 17. K. J. Min, S. C. Park, K. W. Lee, J. D. Kim, D. G. Kim, G. H. Lee and Y. B. Park, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **47**(1), 26 (2009).
 18. S. H. Kim, S. H. Cho, N. E. Lee, H. M. Kim, Y. W. Nam and Y. H. Kim, Surf. Coat. Technol., **193**(1-3), 101 (2005).
 19. M. H. Kim and K. W. Lee, Met. Mater. Int., **12**(5), 425 (2006).
 20. Z. WANG, F. Akihiko, Y. Keiichirou, I. Hideo, B. Tomoyuki, H. Muneaki, T. Sotaro, S. Shoso, K. Hiroshi and O. Tadahiro, J. Adhes. Sci. Tech., **16**(8), 1027 (2002).
 21. V. Zaporozhchenko, J. Zekonyte, S. Wille, U. Schuermann and F. Faupel, Nucl. Inst. and Meth., in Phys. Res., **B 236**(1-4), 95 (2005).
 22. S. Ikeda, H. Yanagimoto, K. Akamatsu and H. Nawafune, Adv. Funct. Mater., **17**, 889 (2007).