

코디에라이트-구리 접합력

* * * * *
임 남희, 유성태, 장미혜, 박성진, 한병성

* 전북대학교 공과대학 전기공학과 대학원

** 전북대학교 공과대학 전기공학과 부교수

Adhesion of cordierite-copper

LIM. N. H., YU. S. T., JANG. M. H., PARK. S. J., HAN. B. S

Department Electricof Engineering Chounbuk Univ.

Abstract

The cordierite($2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$) is of great interest for microelectronic substrate of multilayer intergrated circuits. The metal used in this study was copper, and metal layer is fabricatedon the cordierite substrate by the screen printing method.

We studied the adhesion properties of the interfaces due to the different cosintering conditions. When cosintering in the $\text{Ar}+\text{H}_2\text{O}$ gas, the adhesion is very good. Specially heating rate is very important factor for the adhesion.

I. 서 론

다층 IC의 많은 장점으로 인해 수요가 급증하게 되면서부터 새로운 기판 재료의 개발에 대한 관심이 고조되게 되었고 보다 값싸고 전도율이 좋은 금 속과 기판간의 접합력 증강을 위한 상호 열처리 조건등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 구리 / 코디에라이트 ($2\text{MgO}, 2\text{Al}_2\text{O}_3, 5\text{SiO}_2$) 다층 시스템은 비 유전율 및 열팽창계수가 낮은 세라믹과, 전도도가 높고 가격이 저렴한 구리로 되어 있으며 특히 상호 열처리 온도가 낮다는 장점을 가지고 있어 크게 응용될 전망이다. 특히 이 시스템은 세라믹 기판의 근본적인 특성변화 없이 상호 열처리를 행할 수 있으며(1, 2) 사진 식각법 또는 sputtering 방법

에 의하여 형성된 구리 박막과 기판과의 좋은 접합력을 유텐틱 본딩(utectic bonding)을 통하여 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다[3].

금속층과 기판과의 접합력을 향상시키기 위하여 주위 가스 분위기와 열처리 온도를 변화시켜 주면서 이러한 조건 변화에 따른 접합면의 형태변화를 SEM(Scanning Electron Microscopy)을 통하여 측정 비교함으로써 접합력을 좋게하기 위한 상호 열처리의 최적조건을 찾아 보았다.

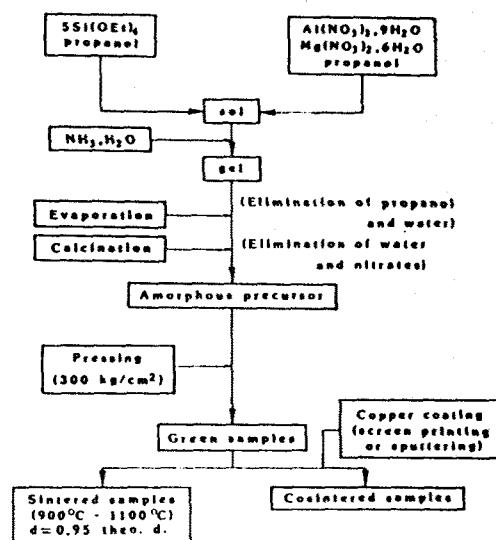


그림 1. 코디에라이트 합성과 시료준비 과정

II. 시료 제작과 특성조사

열처리 전 코디에라이트는 그림 1에서 보여 주듯 복합화합물을 혼합시키어 sol-gel 방법에 의하여 무정형으로 합성한 후 이를 분말을 300 kg/cm^3 의 압력으로 압축하여 환약모양으로 제작하였다.

이들 시료제작에 대한 설명은 참고문헌 4, 5에서 자세하게 언급하였다. 시료들을 열처리한 후 실험에 필요한 조건을 갖추기 위하여 $500 \mu\text{m}$ 두께의 코디에라이트 위에 400 \AA 두께의 구리층을 제작하였다. 이때 구리층은 열처리전 시료위에 screen printing 방법에 의하여 만들어졌고, 사용한 금속 잉크는 평균 입자크기가 $4 \mu\text{m}$ 인 구리 가루를 용해 액속에 섞어 잘 혼합하여 만들었다.

시료들의 열처리 과정은 먼저 500°C 의 온도로 공기중에서 행하고, 250°C 로 H_2 가스 분위기에 서 환원(reduction)을 위하여 행한 후 마지막으로 서로 나쁜 가스분위기($\text{H}_2 : 800^\circ\text{C/h}$, Ar 혹은 $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O} : 500^\circ\text{C/h}$)에서 1070°C 까지 상호 열처리하였다(그림 2).

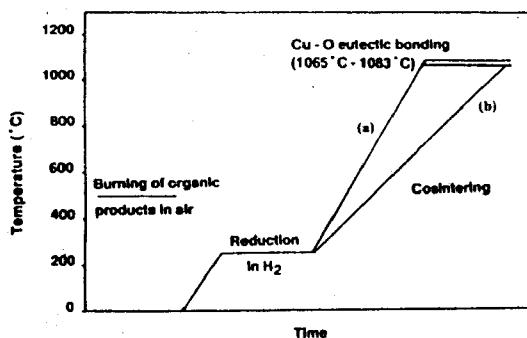


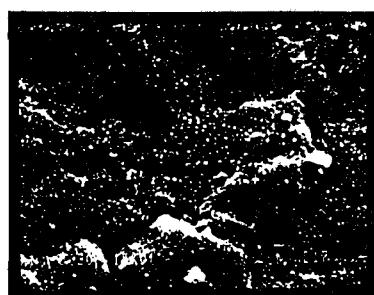
그림 2. 열처리 과정

- (a) H_2 분위기에서 상호 열처리(800°C/h)
- (b) 수분을 함유한 아르곤 가스 분위기에서 열처리(500°C/h)

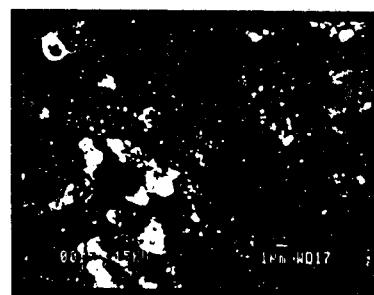
접촉점 영역에서 결정의 구조, 결정의 형태등에 대한 관찰을 위하여 사용한 SEM은 Jeol JSM 840 이었다. 초기 전자에너지는 $\text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Cu}$ 원소의 2차 전자 방출빔의 함수가 되므로 15 kev를 사용하였다. 시료 표면 관찰을 위하여 탄소 증착을 이용하였다. 초점거리는 시료의 질량분석인 경우는 39 mm, 이미지를 얻기 위한 경우는 15 mm로 하였다.

III. 결 과

코디에라이트 기판 위에 구리를 증착하고 상호열처리한 경우는 열처리전 코디에라이트 위에 구리를 증착시킨 경우와비 비교하여 볼 때 눈에 띠게 그 모습이 변화하고 있는데 그림 3 사진에서 보여주고 있는것처럼 직경 $1/2 \mu$ 이하의 크기를 갖는 적은 알갱이들로 구리층이 형성되어 있으며 연속적인 박막의 형태를 갖추지 못하고 있었다.



(a)



(b)

그림 3. 구리(두께 : 2000\AA)코디에라이트 접합면

- (a) 열처리 전(* 4000)
- (b) 열처리 후(* 4000)

이러한 현상은 구리의 카토그라피 X(그림 4)에서 더욱더 확신을 갖게하는데 그림 4에서 우선 Cu 이온의 존재가 규일치 않으며, $\text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}$ (그림 4의 1, 2, 3)이 표면에서 겹출된 점도 이를 뒤발침해 주고 있다. 특히 여기서 Mg 의 경우 그 대조가 현저한 차를 보여 주고 있는데 이는 기판구성이 불균일하게 형성되어 있음을 나타내고 있다.

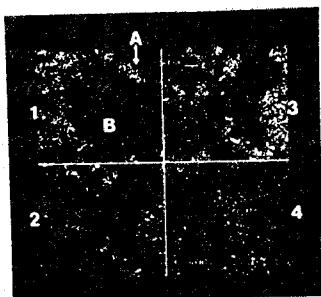


그림 4. H_2 가스 분위기에서 상호 열처리한 구리/코디에라이트 접합면의 카토그라프 X
 구리 (1) Mg (2) Si (3) Al (4) Cu

표 1. H_2 가스 분위기 속에서 상호 열처리한 구리와 코디에라이트 접합면의 원소농도(%), (800°C/h)

Whole Analysis($20\mu * 20\mu$), Whole Analysis($20 * 20\mu$)

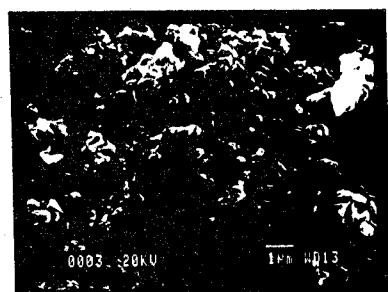
	→		
Z. N. B.	Z. B.	Z. N. B.	Z. B.
Al	13.5 ± 0.1	13.9 ± 0.1	14.2 ± 0.1
Mg	6.3 ± 0.1	8.2 ± 0.1	6.6 ± 0.1
Si	16.3 ± 0.1	16.2 ± 0.1	17.2 ± 0.1
O	58.7 ± 0.1	61.4 ± 0.1	62.0 ± 0.1
Cu	5.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	

이온식각을 한부분(Z, B)과 이온식각을 행하지 않은 부분(N, E, B)의 원소농도를 분석한 표 1에서, 이온식각 하지 않은 부분의 전체분석에서 보면 구리의 값을 고려하지 않는 경우 기판을 구성하고 있는 성분들의 이온값과 거의 비슷하였으며, 접분석의 경우는 분석위치, 분석에 채택한 냉어리나 골에 따라 다르며 특히 표면의 요철로 정확한 값을 얻기 어려웠으며, Mg는 6내지 13% 범위 내에서 증가하는 반면 Si은 17내지 13% 범위 내에서 감소하였다. 이 결과는 구리를 증착하지 않은 순수 기판을 열처리한 경우의 분석[7] 결과와 비슷하며 상호 열처리한 후 기판은 β -cordierite, μ -cordierite, $MgAl_2O_4$ 의 결정구조를 갖는 이종흔성(heterogeneity)인 다상(multiphase)의 상태로 존재하였다.

1800 Å 정도로 이온식각에 의하여 표면을 깨아낸 후 구리는 $1/4\mu$ 이하의 크기를 갖는 냉어리 형

태를 이루었으며 이때 Mg의 증가에 의한 원소들의 재구성이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

$Ar + H_2O$ 의 분위기에서 500 °C/h의 비율을 갖고 열처리한 경우 기판으로의 구리확산이 매우 강하게 일어나 시료의 형태가 한쪽면이 불복해졌으며 특히 기판 표면에서 구리를 결정을 이루고 있었다(그림 5).



(a)



(b)

그림 5. $Ar + H_2O$ 분위기에서 상호 열처리한 구리/코디에라이트 접합면
 (a) * 10000 (b) * 4000

기판 구성원소들의 원소농도비(표 2)에서 구리의 경우 기판 내부로 확산이 매우 크게 일어나 표면에서 거의 측정되지 않았다.

표 2. $Ar + H_2O$ 가스 분위기 속에서
 상호 열처리한 구리와 코디에라이트
 접합면의 원소농도(%) (500°C/h)

	Theoretical value of Stoichiometry	Whole analysis ($500\mu * 600\mu$)	Point Analysis	
			Min.	Max.
Al	13.8	14.2 ± 0.1	12.5	14.5
Mg	6.9	7.8 ± 0.1	6.8	11.6
Si	17.2	16.3 ± 0.1	15.3	16.7
O	62.1	62.7 ± 0.1	60.6	62.0
Cu		0.04	0.02	0.04

한편 Mg 의 증가와 Si, Al 의 감소가 일어나고 있 이러한 것은 구리를 증착 시키지 않은 코디에라이트의 열처리 후의 값들과 같은 양상을 띠고 있다[7].

IV. 결 론

코디에라이트 기판 위에 구리를 증착 시킨 후 H₂ 가스분위기에서 상호 열처리한 경우, 상호 열처리 전 접합면에서 보여 주었던 산화 구리의 형태가 사라지고 순수 구리의 모습을 보여 주었으며 특히 기판은 μ -코디에라이트상이 추가 되었다. H₂ 가스 분위기에서의 열처리는 접합면에서 구리와 코디에라이트간의 화학적 상호 작용이 일어나지 않고 있어 접합력이 좋지 않았다.

Ar에 수분을 함유한 Ar+H₂O의 가스 분위기에서 상호 열처리한 경우가 가장 좋은 접착력을 갖으며, 특히 열처리 온도비가 500 °C/h인 경우 매우 큰 확산 현상을 일으켜 기판 형태의 변형을 가져오는 결과를 나타냈다.

접합면에 MgO의 존재는 구리가 환원되어 순수 금속의 형태를 갖게 하는데 직접적인 관계가 있음을 추정할수 있었다.

V. 참고 문헌

1. J. C. Bernier, J. L. Kehspringer, S. Vilminot and P. Poix,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 73 (1987) 129.
2. J. C. Broudic, S. Vilminot and J. C. Bernier,
J. Mat. Sci., Eng. (in press).
3. V. Oliver-Broudic, J. Guille, J. C. Bernier,
J. Werckmann, J. Faerber, B. S. Han,
P. Humbert and B. Carriere,
J. of Mater. Sci. Eng. A109 (1989) 77.
4. B. S. Han,
J. of K. I. T. E. Vol. 26, No. 3 (1987) 27.
5. B. S. Han,
These of Ph. D, 1988 Strasbourg, France.
6. 한병성, "SEM, X 선 마이크로 분석기, TEM에
의한 코디에라이트의 특성연구"
대한 전자공학회 (submitted).
7. B. S. Han,
J. of K. I. T. E. Vol. 26, No. 3 (1989) 431.