

# SEM, X선 마이크로 분석기, TEM에 의한 코디에라이트의 특성 연구

## (Characterization of Cordierite by SEM, Microanalysis X and TEM)

韓 秉 誠\*

(Byoung Sung Han)

### 要 約

코디에라이트( $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ )는 IC의 패키징용 재료로서 매우 흥미있게 연구되고 있는데 그 이유는 알루미나와 비교할 때 전기적 저항 값이 같은 반면, 비유전율 및 열 팽창 계수가 낮기 때문이다. 졸겔법에 의해서 합성한 코디에라이트는 하얀 분말가루로 비면적이  $120-150m^2/g$ 이었다. 무정형 상태인 이 가루를 약  $900^\circ C$ 의 온도로 가열하여 주었다.

열처리 전후의 시료를 SEM, X선 마이크로 분석기, TEM을 이용하여 미시적인 특성을 연구하였다. 구운 코디에라이트는 스토키오 메트리 값과 비교하여 볼 때 시료내부는 Mg의 큰 감소와 Al과 Si의 증가를 볼 수 있으며, 특히 두께  $100\text{\AA}$ 이하의 표면에는  $\mu$ -코디에라이트,  $\beta$ -코디에라이트 구조였으며 적은량의  $MgAl_2O_4$ 의 스피넬상이 존재하였다.

### Abstract

The cordierite ( $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ) is of great interest for microelectronic packaging of integrated circuits. Its main advantages are low dielectric constant and low thermal expansion. The cordierite precursor is obtained by sol-gel synthesis using organic and inorganic compounds. The obtained cordierite precursor is an amorphous white powder which exhibits a specific area in the range 120 to  $150m^2/g$ . Sintering begins in the amorphous state at about  $900^\circ C$ .

Green and fired cordierite samples were studied by SEM. Microanalysis X and TEM for microscopic properties. The fired cordierite shows forte diminution of Mg in comparison with its value at volume and the deficit of Mg compensates by augmentation of Al and Si.  $\mu$ -cordierite and  $\beta$ -cordierite are present near the surface ( $< 100$ ) and small quantities of magnesium aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) is presented spinel phase.

### I. 서 론

\*正會員, 全北大學校 電氣工學科  
(Dept. of Electrical Eng., Jeongbook Univ.)  
接受日字: 1990年 3月 29日

다층 IC의 기판 재료로 최근 많이 연구되고 있는 코디에라이트( $2MgO$ ,  $2Al_2O_3$ ,  $5SiO_2$ )는 지금까지 주로 사용되고 있는 알루미나와 비교하여 볼 때 전기적

저항값은 같은 반면, 비유전 상수 및 열 팽창계수가 낮고 기관과 전도회로를 형성하는 금속과의 접촉 특성을 높이기 위한 열처리 온도(1070°C)가 낮다는 많은 장점을 가지고 있다.<sup>1),2)</sup>

SEM(scanning electron microscopy)은 시료의 표면상태를 가시화 해 줄뿐만 아니라 적절한 감지기(analysis X)를 장비한 경우 시료 표면의 전체 또는 부분의 정량분석을 가능케 하여 준다. 특히 이 분석은 수  $\mu$ 단위의 적은 체적을 분석할 수 있다는 장점을 가지고 있다. TEM(transmission electron microscopy)은 전체 시료를 비추어 볼 수 있는 장비로 얇은 필의 시료를 전자 빔이 투과되면서 시료 내부 구조를 관찰할 수 있으며 SEM보다 더 좋은 분해능력(0.2-0.4mm 정도)을 갖고 유기물질의 내부 구조를 관찰할 수 있다.

본 실험에서는 코디에라이트를 줄겔법에 의하여 합성한 후 열처리에 따른 구성 원소들의 구성 형태, 정량 분석, 시료의 표면 및 내부형태, 격자 상수등을 SEM, analysis X, TEM을 이용하여 관찰함으로써 다층 IC 회로 기관 구성시 금속회로와 코디에라이트와의 접촉을 증진시키기 위하여 필수적으로 상호 열처리 하는데 이때 일어날 수 있는 제반 현상을 사전 유출하기 위한 기본자료를 얻는다. 특히 이 실험은 코디에라이트 특성을 XPS에 의하여 연구한 결과 I<sup>III</sup>에 있어서 수행한 것으로 위에서 언급한 것처럼 시료의 표면 및 내부 상태를 가시화 하여 살펴 봄으로써 연구 I의 결과에 대한 새로운 확신과 XPS에서는 볼수 없었던 새로운 현상들을 발견하였다.

## II. 이론 및 실험 방법

### 1. 시료 제작

줄겔법에 의해 만들어진 코디에라이트는 하얀 분말 형태의 무정형 결정으로(비면적: 120~150m<sup>2</sup>/g) 700°C로 열처리하여 수분과 질산염을 제거한 후 얻어졌다. 이 분말을 300kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축하여 직경 10mm 두께 2mm의 환약 모양으로 굽지 않은 코디에라이트(green cordierite)시료를 만들었다.

원관 형태로 제작된 열처리 전의 코디에라이트 시료를 구리와 코디에라이트와의 상호 열처리(1065~1083°C)를 대비하여 수분을 함유한 아르곤 가스(아르곤 가스가 상온에서 수포속을 통과함으로써 수분을 함유케 함)분위기에서 900°C로 열처리하여 구운 코디에라이트(fired cordierite)시료를 만들었다. 시료 제작 방법은 참고 문헌 [1, 4, 5, 6]에서 자세하게 묘사하였다.

굽기전후의 이들 시료는 표면이 매우 거칠고 시료

내부에 작은 구멍이(< $\mu$ ) 많았다. 한편 위에서 언급한 처리과정을 통하여 만들어진 시료의 밀도는 이론치(굽지 않은 코디에라이트의 경우 대략 50%, 구운 코디에라이트의 경우 95%)와 매우 비슷하였으며 입자들의 크기는 평균 10 $\mu$  이하였다.

### 2. SEM

SEM이미지의 명암은 측정시료의 원자번호 및 시료표면의 굴곡과 함수관계가 있다. SEM을 통한 시료 표면 관찰시 시료표면에서의 충전현상을 피하기 위하여 표면이 도체이어야 한다. 그러나 코디에라이트는 절연체이므로 표면을 금속화해야 할 필요성이 있다. 이를 위해 일반적으로 Au 또는 Au-Pd의 합금을 진공 증착시키는 방법을 사용하고 있다. 그러나 Au나 Pd는 X선 분석시 좋지 않은 영향을 끼칠 수 있으므로 본 실험에서는 탄소를 증착하여 사용하였고 X선 분석을 하지 않는 경우는 더 좋은 이미지를 얻기 위하여 금을 사용하였다.

초기 전자에너지는 Mg, Al, Si, Cu원소의 2차 전자 방출빔의 함수가 되므로 탄소를 증착시킨 경우는 15 Kev를 사용하였다. 초기 전자빔의 방향은 시료 표면에 수직 방향(경사0°) 또는 경사 30°로 하였고, 초점거리는 시료의 정량 분석인 경우는 39mm, 이미지를 얻기 위한 경우는 15mm로 하였다. 본 실험에 사용한 SEM은 JEOL JSM840 이었다.

### 3. Microanalysis X

X선 마이크로 분석은(SSQ의 프로그램을 장비한 TRACOR 5400)액체 질소의 온도와 진공상태하에서 Si(Li) 다이오드의 검출기에 의해서 행하여지며 그림 1은 구리/코디에라이트 시료에서 얻은 스펙트럼의 예이다. 스펙트럼에서 연속되는 기초는 전자의 탄성화산에 의한 것이며 스펙트럼 기등은 시료에 존재하는 원소를 특정짓는 것으로 원소량에 따라 빔의 크기가 다르다. 시료의 정량분석은 시료표면의 점들을 선택하거나 시료표면 전체에 대하여 행하여졌다.

정량 분석은 Fiori et al<sup>7)</sup>에 의해서 제안된 방법을 사용하였다. 측정된 스펙트럼은 초기에너지, 시료를 구성하는 원자의 성질 Be의 입구크기, 2차 방출 전자의 측정각 등과 함수 관계가 있다.

시료에서 원소량은 다음식으로 나타내어진다.

$$C_i/C_t = K + (I_i * I_t)$$

$C_i, I_i$  : 알고자하는 원소의 원소량과 스펙트럼의 크기  
 $C_t, I_t$  : 미리 알고있는 원소의 원소량과 스펙트럼의 크기

K : 시료에 따른 유효 상수

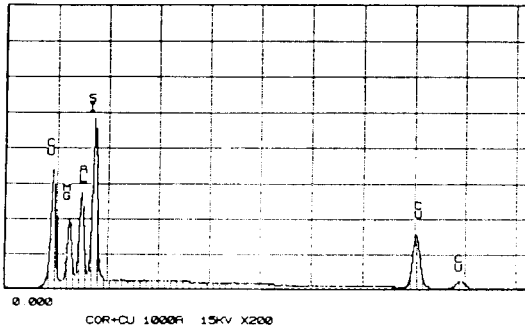


그림 1. 코디에라이트의 microanalysis X 스펙트럼  
Fig. 1. Microanalysis X spectrum of cordierite.

상수 K는 ZAF(Z:원소의 원자번호에 비례하는 매개변수, A:2차 전자의 흡수 매개변수, F:2차 전자의 현광 매개변수<sup>(3)</sup>) 방법을 사용하여 결정하였다.

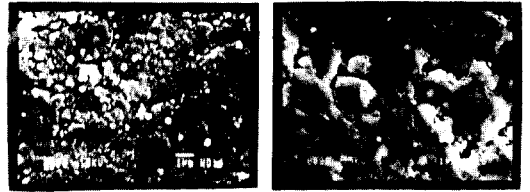
4. TEM

열처리 전후의 코디에라이트 시료를 입자 상태에서 분석하기 위하여 저온분쇄 방법을 이용하여 온도 변화에 따라 시료가 분쇄되도록 하였다. 이때 온도는 -30°C에서 20°C 까지 매일 4-6회씩 3주동안 변화시켜 주므로써 코디에라이트 시료가 자연적으로 작은 낱알로 분쇄되도록 하였다. 이 낱알들로 부터 TEM을 사용하여 정량분석 및 시료 내부의 이미지를 얻었고 격자면의 면간격  $d_{hkl}$  값도 구하여 천연 코디에라이트의 값과 비교하여 보았다. 본 실험에 사용한 TEM은 PHILIPS사의 EM 300 이었으며 기준값으로 금일 사용하였다.

III. 결 과

1. SEM이미지

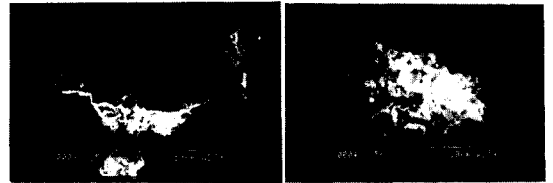
그림 2의 a와 b는 열처리 전후 코디에라이트 시료 표면의 SEM이미지이다. 열처리전의 굵지않은 코디에라이트(그림 2의a)의 경우는 직경이 수  $\mu$ 이하의 작은 덩어리들이 퇴적된 형태로 되어 있으며 구운 코디에라이트(그림 2의 b)의 경우는 응축된 덩어리들로 이루어져 있다. 특히 연구I<sup>(1)</sup>에서 지적한 것처럼 두 시료의 표면이 매우 거칠어서 깊이에 따른 정량분석 프로필을 계산하는데 한계성이 있음을 SEM 이미지를 통해서도 확인할 수 있었다. 저온 분쇄 방법에 의하여 얻어진 열처리 전후 코디에라이트의 SEM 이미지는 그림3의 a, b에서 보여주고 있다. 그림 2의 a, b에서 관찰하였던 것과 같이 열처리전의 코디에라이트 시료 내부도 표면과 같이 작은 덩어리의 퇴적층을 볼 수



(a) (b)

그림 2. 코디에라이트의 SEM 이미지  
(a) 열처리전의 코디에라이트  
(b) 열처리후의 코디에라이트

Fig. 2. SEM image of cordierite.  
(a) green cordierite(\*4000),  
(b) fired cordierite(\*4000).



(a) (b)

그림 3. 코디에라이트의 SEM 이미지  
(a) 열처리전의 코디에라이트  
(b) 열처리후의 코디에라이트

Fig. 3. SEM images of cordierite(\*90000).  
(a) green cordierite(\*30000),  
(b) fired cordierite(\*90000).

있으며 900°C의 열처리에 따라 응축된 덩어리들로 시료 내부가 형성되고 있음을 알 수 있다.

2. Microanaysis X의 결과

표 1 과 2는 마이크로 X선 분석기를 통해 얻은 열처리 하지 않은 코디에라이트와 열처리한 코디에라이트의 시료를 구성한 각 원소들의 함량표이다. 분석(두께 5Å 정도의 표면분석)결과 열처리전의 코디에라이트(표1)의 경우 스토키오메리트의 값에 비례하여 볼때 Al은 약간 증가하고 Si은 감소 하였으며 표면의 덩어리(grain)를 선택하여 분석한 Mg의 값은 전체 분석값(6.8%)보다 20% 증가하였고, Al과 Si는 변화가 거의 없었다. 열처리후의 코디에라이트(표 2)의 경우도 가벼운 Al의 증가와 Mg의 감소를 보여 주었으며 거의 모든 변화가 열처리전의 코디에라이트와 같은 상태였다.

표 1. 마이크로 분석에 의한 굵기전 코디에라이트의 원소 농도(%)

Table 1. Elemental concentrations (in atomic percent) of the green cordierite by microanalysis X.

	Theoretical value of stoichiometry	whole analysis (500 $\mu$ *600 $\mu$ )	point analysis (20 $\mu$ *20 $\mu$ )	
			Min	Max
Al	13.8	15.2 $\pm$ 0.1	14.5	15.3
Mg	6.9	6.8 $\pm$ 0.1	6.8	8.2
Si	17.2	6.2 $\pm$ 0.1	15.6	16.3
O	62.1	61.8 $\pm$ 0.1	61.4	6.8

표 2. 마이크로 분석에 의한 구운 코디에라이트의 원소 농도(%)

Table 2. Elemental concentrations (in atomic percent) of the fired cordierite by microanalysis X.

	Theoretical value of stoichiometry	whole analysis (500 $\mu$ *600 $\mu$ )	point analysis (1 $\mu$ *1 $\mu$ )	
			Min.	Max.
Al	13.8	14.9 $\pm$ 0.1	12.0	15.9
Mg	6.9	6.6 $\pm$ 0.1	4.7	10.6
Si	17.2	16.6 $\pm$ 0.1	15.6	19.9
O	62.1	62.0 $\pm$ 0.1	61.0	63.1

열처리 전후 코디에라이트의 마이크로 X선 분석에서 열처리에 따른 원소들의 구성비 변화는 없으며, 열처리전의 코디에라이트의 SEM이미지(그림2의a)와 표1의 결과에서 열처리전의 코디에라이트의 덩어리는 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 스피넬(spinnelle)의 상태로 보여진다. 열처리 후의 코디에라이트의 각 덩어리들의 분석에서(표2) 산소를 제외한 Al, Si, Mg의 구성비가 변화하는 것을 볼 수 있는데 Al과 Si의 경우 표면 전체를 분석한 값보다 25%, Mg의 경우는 70%까지 변화하였다. 이러한 결과와 그림2의 b를 통해볼 때 열처리 후의 코디에라이트의 덩어리는 이종혼성(heterogeneity)인 다상(multiphase)의 상태로 존재하며 그 존재 형태는  $\mu$ -코디에라이트,  $\beta$ 코디에라이트, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 스피넬 상태로 추정된다.

### 3. TEM

열처리 전후의 코디에라이트 시료로부터 저온 분쇄에 의하여 약 평균 10 $\mu$  정도 크기의 입자들을 얻을 수 있었으나 열처리후의 코디에라이트는 단단하여 내부가 계속적으로 분쇄되지 않았다. 열처리전 코디에라이트 시료로부터 분쇄된 낱알들은 무정형 상태로 확산에 의해 둥근 환 모양이었으며 특히 민감하게 전

자법의 분산효과를 보여 주었다. 이와는 반대로 열처리후의 코디에라이트는 그림4에서 보여주듯 결정의 형태를 이루고 있었으며 조사된 모든 낱알에서 무정형 상태를 발견할 수 없었다. 격자면의 면간격  $d_{hkl}$ 은 열처리전후 코디에라이트가 모두 같은 값을 나타내었다. 특히 천연 코디에라이트의 값들과 비교하여 볼 때 각 격자면 거의 비슷한 값들을 보여주었다.



그림 4. 열처리후 코디에라이트의 TEM 이미지  
Fig. 4. TEM image of fired cordierite.



그림 5. 열처리후 코디에라이트의 [110]방향의 라오 패턴

Fig. 5. Laue pattern of the fired cordierite in approximately the [110]orientation.

## IV. 결 론

다층 IC제작시 코디에라이트 기판과 금속과의 접합력을 증진시키기 위한 상호 열처리에 대비하여 코디에라이트가 열처리에 따라 어떠한 변화를 가져오는데 대한 연구 결과, 코디에라이트는 열처리 함으로써

퇴적된 작은 덩어리들의 응축된 형태를 갖으며 특히 Mg의 현저한 감소와 이를 보상키 위한 Si의 증가를 알 수 있었다.

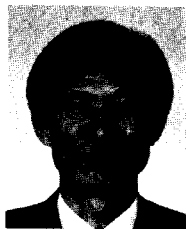
열처리전의 코디에라이트는  $MgAl_2O_4$ 의 상태로 이는 겔 형태의 무정형 형성때 생긴것으로 보이며 매우 적은 양이었다.

열처리에 따라 코디에라이트는  $\mu$ -코디에라이트,  $\beta$ -코디에라이트,  $MgAl_2O_4$ 의 스피넬상의 이중혼성인 다상형태의 결정으로 존재하며 특히 열처리에 따른 화학적 변화는 없는 것으로 확인되었다. 한편 열처리에 따라 밀도가 크게 증가하였다.

#### 參 考 文 獻

- [1] B.S. Han, J. of K.I.T.E. vol. 26, no. 3 (1989) 431.
- [2] B.S. Han, J. Werckmann, J. Faerber, P. Humbert, B. Carriere, V. Oliver and J. Guille, Group joint intergranularies et interphases dans les materiaux (France) 1988.
- [3] R.C. Weast (Ed.), "Handbook of Chemistry and Physics," 52nd edition, the Chemical Rubber Co. (publish), (1971-1972).
- [4] B.S. Han, Thesis, University of Louis Pasteur France 1988.
- [5] V. Oliver-Broudic, J. Guille, J.C. Bernier, B.S. Han, J. Werckmann, J. Faerber, P. Humbert and B. Carriere, Proc. of European Materials Research Society, May 31-June, 2, Strasbourg, France 1988.
- [6] V. Oliver-Broudic, Thesis, University of Louis Pasteur, France 1988
- [7] C.E. Fiori et al., Anal. Chem. 48 (1976) 172.
- [8] J.L. Pouchou, F. Pichoir, La Recherche Aerospatiale, n 3 (1984) 167.

#### 著 者 紹 介



#### 韓 秉 誠 (正會員)

1951年 12月 22日生. 1975年 전 북대학교 전기공학과 학사학위 취득. 1981年 전북대학교 전기공학과 석사학위 취득. 1985年 충남대학교 대학원 전자공학과 박사과정 수료. 1988年 프랑스 Louis pasteur대학 박사학위 취득. 1989年 프랑스 CNRS (국립과학연구소) 연구원. 1990年~현재 전북대학교 전기공학과 부교수. 주관심분야는 반도체 및 초전도체 등임.