

Thick Film Copper Conductor의 소결과 소성 분위기

이 준

건국대학교 공업화학과
(1991년 9월 22일 접수)

On Atmospheres for Firing the Thick Film Copper Conductors

Joon Lee

Department of Industrial Chemistry, Kon Kuk University
(Received September 22, 1991)

요 약

후막 구리도체는 귀금속계 도체에 비하여 가격이 저렴하고 전기전도도, 납땀성, 납땀 침식저항, 와이어 본딩성 등의 양호한 성질 때문에 매우 중요성을 갖는다. 그러나 우수한 후막 구리도체를 형성하는 것은 구리가 높은 온도에서 쉽게 산화하는 성질로 인해 상당히 복잡하다. 양호한 구리 후막을 얻기 위하여 하이브리드 마이크로회로업계는 질소분위기, 반응성 분위기 또는 공기분위기를 사용한다. 이 글에서는 후막 구리도체의 소성공정과 세종류의 소성분위기에 대하여 종합적으로 고찰하였다.

Abstract : Thick film copper conductors are of considerable interest in thick film industries because of both the potential cost saving compared to the noble metal conductors and the favorable properties in electrical conductivity, solderability, solder leach resistance and wire bondability. However, formation of the excellent copper thick film is a lot complicated due to easily oxidizing property of copper at high temperature. In order to get favorable thick film copper conductor, hybrid microcircuit industry utilizes majorly three kinds of firing atmosphere, such as nitrogen atmosphere, reactive atmosphere and air atmosphere. The processes and the three atmospheres for firing thick film copper conductor were extensively reviewed in this article.

1. 서 론

후막 하이브리드 마이크로 회로용 도체재료는 Au, Au-Pt, Au-Pd, Ag, Ag-Pd 등과 같은 귀금속계 재료들이 주로 사용되어 왔다. 그러나 70년대 중반의 에너지 파동 이후로 귀금속 가격의 폭등과 지속적인 불안정 현상 그리고 반도체 집적회로의 초고밀도화에 의한

고밀도 하이브리드 회로의 요구 및 반도체 회로가격의 인하경향 등 여러가지 문제점들이 대두되고 있다. 그래서 최근 수년간 후막 하이브리드 마이크로회로 기술에는 불가피한 이와 같은 주변요건에 따라 팔목 할만한 새로운 변화가 요구되고 있고 앞으로도 계속될 것이며, 이 변화는 하이브리드회로 산업계나 전체 전자산업을 지원하고 있는 부품업계 및 재료업계에

크게 충격을 가하고 있다[1].

이와 같이 요구되는 변화의 첫째는 넓은 면적의 후막 하이브리드 회로를 얻는 것이다. PCB에 주도적으로 적용되던 surface mount 기술이 하이브리드에도 보편적으로 적용될 수 있도록 현재의 4" × 5" 보다 더욱 넓은 기판을 요구하고 있다. 둘째는 더욱 고밀도화된 회로를 제조하는 것이다. 도체회로의 선(line)을 더욱 미세하게 형성시키고 나아가 선간격을 축소할 뿐만 아니라 이런 회로를 다층화하는 것이다. 그것은 새로운 세대의 MOS chip들의 I/O pin 수가 더욱 많아지고 더욱 조밀해짐에 따라 단위면적당 실장하는 반도체 chip의 수가 늘어나기 때문에 결국은 반도체가 하이브리드의 다층화를 가속시키고 있는 현상이다. 세째는 가격을 절감하는 것이다. 하이브리드는 이제 근 30년을 성장해 왔기 때문에 성년산업이 되었으나 항상 가격을 내려야 하는 압박을 받고 있다. 그것은 하이브리드 회로에 실장되는 중심소자인 반도체가 매년 30% 정도씩 가격이 꾸준히 내려가고 있기 때문에 이런 현상이 하이브리드 업계에도 가격의 절감을 위하여 새로운 재료의 이용을 강요하고 있다[2, 3].

이런 변화의 요구에 따라 하이브리드 업계는 재료의 새로운 세대와 새로운 가공기술을 개발하지 않으면 안되게 되었다. 이러한 목적을 달성하기 위한 여러 가지 시도중 뚜렷한 성과를 거두고 있고 가장 기대되는 추구의 하나는 conductor에 있어서 공기분위기에서 소성하는 귀금속계로부터 중성 및 반응성 분위기에서 소성하는 비금속(base metal) 계로의 전환이다[4, 5]. 연구가 시도된 여러가지 비금속 재료들중 copper가 가장 기대되는 재료로 확인되었다. 즉 copper(Cu) conductor는 금속 자체의 높은 전기전도도와 solderability 및 solder leach resistance 그리고 가격이 저렴하기 때문에 앞에서 논의한 충격적인 변화를 가장 부드럽게 극복할 수 있는 재료로 인정되고 있다[6]. 그러나 Cu conductor는 귀금속계 conductor와는 달리 공기중에서 쉽게 산화하고 특히 150°C 이상에서는 격렬하게 산화하기 때문에 소성과정에서 conductor로서의 원만한 특성을 갖기 위해서는 소성분위기를 엄밀하게 조절해 주지 않으면 안된다.

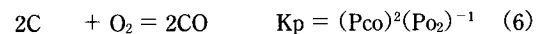
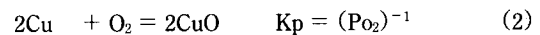
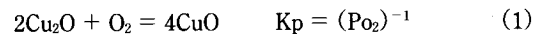
Cu conductor의 소성은 소성시의 분위기에 따라 세종류로 분류할 수 있다. 그 첫째는 질소분위기 소성이고, 둘째는 반응성분위기 소성이며, 세째는 공기분위기 소성이다. 이 글에서는 Cu conductor에

대한 이들 세종류의 분위기 소성에 대하여 지금까지 연구된 결과를 종합하여 그들의 방법과 특성을 고찰해 보고자 한다.

2. 질소분위기 소성

Cu conductor의 경우 구리가 후막도체로서의 특성을 갖도록 산화되지 않으면서 소결되고 알루미늄 기판의 표면과 양호한 부착력을 갖게 하기 위해서는 산소 함량이 매우 적은 질소분위기를 유지하여 산소와의 접촉을 제한하면서 소성하는 것이 일반적이다. 그러나 질소중에 산소가 전연 없다면 소성과정에서 인쇄조제로 사용한 유기화합물의 열분해가 불충분하고 알루미늄 기판과 Cu conductor와의 계면에서 반응이 미진하여 후막의 부착력이 매우 불량하게 된다.

Cu conductor 및 질소분위기 소성용 후막 페이스 트들에 함유될 수 있는 금속들과 유기화합물의 열분해에 의하여 생성될 수 있는 탄소 및 탄소화합물들의 산소분압에 따른 산화평형관계를 Fig. 1에 나타내었다 [7, 8]. 후막 Cu conductor의 소성과정에서 금속, 유리 및 유기물의 분해에 따라 일어나는 불균일계 산화-환원 반응과 그때의 평형정수는 아래와 같이 나타낼 수 있다.



또한 이들 반응에 대한 표준 Gibbs energy는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (8)$$

ΔG° : standard Gibbs energy change

K_p : equilibrium constant in partial pressure

T : thermodynamic temperature (K)

R : gas constant (8.314 J K⁻¹ mol⁻¹)

각 반응의 ΔG° 를 관계된 화학종들의 standard Gi-

bbs energy of formation 자료로부터 구하여 그 값을 (8) 식에 적용하면 각 온도에 있어서 K_p 값을 구할 수 있으며 K_p 로 부터 평형산소분압(P_{O_2}) 을 계산할 수 있다. (1) ~ (7) 식들의 반응에 대하여 각 온도에 있어서 이와 같이 계산하여 얻은 평형산소분압들을 도시한 것이 Fig. 1 이다.

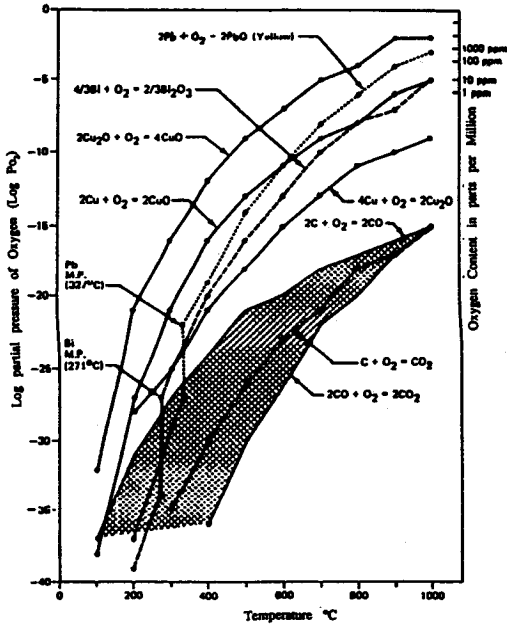


Fig. 1. Log P_{O_2} vs. Temperature of Various Components of Copper Paste at Equilibrium.

Fig. 1 에서 관찰하여 볼 때 Cu conductor 를 900 °C 에서 소성할 경우 안정한 Cu 상이 되려면 $\log P_{O_2}$ 가 -10 이하 즉 질소가스중의 산소의 함량이 0.001 ppm 수준 이하이어야 한다. 그러나 최근의 Cu conductor 소성용 분위기를 10 ppm 이하 또는 5 ppm 내외로 권장하고 있다. 900 °C 에서 10 ppm 이면 CuO 그리고 5 ppm 이면 Cu_2O 안정영역이다. 이런 영역에서 Cu 금속막이 형성되는 현상에 대하여 Vest [2] 는 질소분위기에서 Cu 의 산화속도는 매우 느린 반면 900 °C 에 가까워지면 Cu 금속내부로 O_2 의 확산속도가 매우 커져 금속내부로 들어가 Cu_2O 로 되어 Cu grain 사이에 boundary layer phase 를 형성하기 때문에 Cu_2O 상의 안정영역에서 소성하여도 표면은 양호한 Cu

금속 표면이 된다고 하였다. 이와 같은 Cu_2O 상은 기관의 표면에 이르러 conductor 와의 계면에서 $Cu_2O \cdot Al_2O_3$ 상을 형성하여 Cu conductor 의 부착력을 향상시킨다고 하였다.

Fig. 1 상의 어두운 부분은 탄소가 환원되어 석출될 수 있는 영역이다. 후막 페이스트에 인쇄조제로서 사용된 유기고분자물이 대체로 300~400 °C 범위에서 분해하여 CO 또는 CO_2 를 발생하게 된다. 이때 산소가 소모되기 때문에 산소가 부족하면 탄소가 석출하여 기관을 흑화시키고 후막의 전기적 특성을 열화시키게 된다. Fig. 1 에서 확인할 수 있는 바와 같이 산소함량이 5 ppm 정도일 경우 유기물의 분해에 산소의 일부가 소모되어도 탄소의 석출은 억제할 수 있는 양이라고 생각된다.

Cu conductor 의 최적 소성을 위하여 제안된 소성로 설계와 전형적 온도 곡선을 들어보면 Fig. 2 와 같다. Depre [9] 가 제안한 소성과정에서의 time-temp. profile 및 temp.- O_2 profile 은 Fig. 3 과 같다. 소성로 가열대에서 그 온도가 150 °C 인 지점부터 출구의 냉

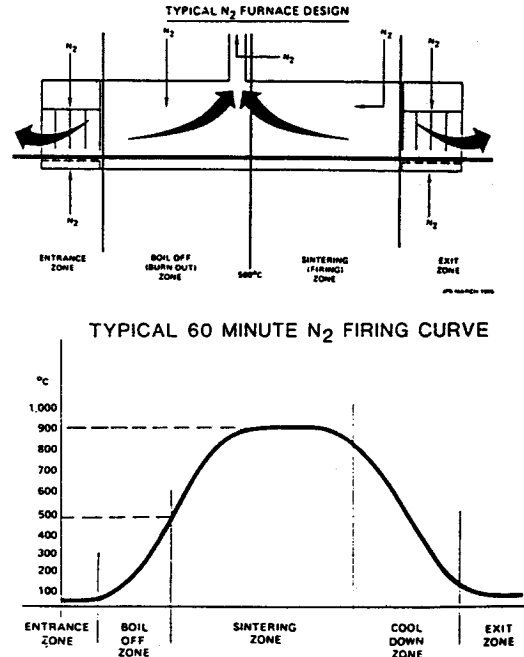


Fig. 2. Schematic of Typical N_2 Furnace and Temperature Profile.

각대에서 그 온도가 100 °C 이하인 지점까지 O₂ 를 10 ppm 이하로 유지하도록 권장하고 있다. 한편 IR firing 과정에서 time-temp. profile 과 Temp.-O₂ profile 을 Ogawa 등 [10]이 제안한 예를 들어보면 Fig. 4 와 같다. IR firing 과정에서도 연속적으로 질소분위기에서 진행되며 유기물의 burnout zone 인 400~500 °C 부근에서 산소함량으로 10 ppm 정도까지 공기로서 첨가해 주고 그 이상의 온도에서는 급격하게 산소함량이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

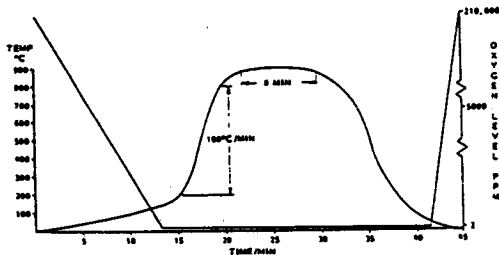


Fig. 3. DuPont Recommended Temperature-O₂ Gas Profile

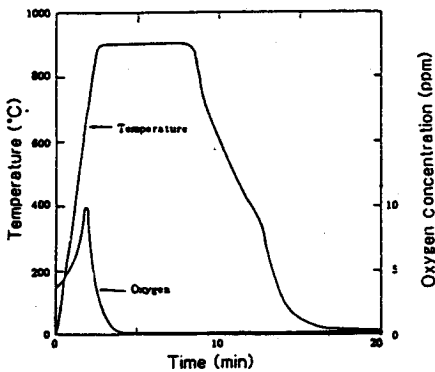


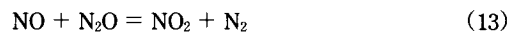
Fig. 4. Temperature-O₂ Gas Profile in IR Firing.

3. 반응성분위기 조성

근년에 들어 Cu conductor 와 다른 질소분위기 조성 후막에 있어서 반응성 가스로서 N₂O 를 첨가하는 시도가 이루어지고 양호한 결과를 얻고 있다[11].

N₂O 를 함유하는 특수 질소가스는 반도체 제조공정에서 비교적 널리 사용되는 방법이다. 예를 들어 N₂ O 는 산화물 박막의 석출에 산화제로서 사용한다. Cu conductor 공정에 있어서는 중성 질소 분위기에서 소성할 때 열분해된 탄소가 잔유하므로 회로의 물리적 및 전기적 특성을 저해할 수 있기 때문에 소성과정의 burnout zone 에 소량의 산소를 첨가하는 방법이 많이 시도되었으나 Cu 가 산화하는 문제가 따른다.

특히 기판의 면적이 넓거나 두터운 dielectric 의 소성에는 더욱 그와 같은 문제가 일어난다. 그러한 점에서 여러가지 첨가제들 즉 CO, CO₂, H₂, H₂/H₂O, O₂ 또는 N₂O 등의 첨가로 소위 반응성 분위기에 대한 실험이 Yext [12], Kitano [13] 등에 의하여 시도되었다. 이 첨가제들 중 N₂O 를 첨가하였을 때 Cu conductor 소성시 일어나는 문제점들의 해결에 매우 기대되는 결과를 얻었다. N₂O 를 첨가하여 Cu conductor 를 소성할 때 adhesion 및 sheet resistanc 가 안정해졌고 이 두 특성의 경시변화가 개선되었으며 solderability 는 변화가 없었다. 또한 dielectric 막의 소성에 있어서는 dielectric constant 나 insulation resistance 는 모든 조건에서 일정하였으나 N₂O 의 첨가로 유전 손실 (dissipation factor) 은 극적인 개선이 있었다. 이와 같은 결과는 소성과정의 burnout zone 에서 산소를 첨가했을 때 보다 N₂O 를 첨가했을 때 산화작용이 훨씬 유순하게 진행되므로서 산소에 의한 부작용을 억제해 주기 때문으로 추정되고 있다. 일반적으로 받아들여지고 있는 N₂O 의 분해 메카니즘은 다음에 열거하는 1 차적 및 2 차적 반응들에 의한 것으로 인정되고 있다[13].



결과적으로 Cu conductor 계 후막 하이브리드 회로의 소성에 있어서 N₂O 를 첨가한 질소분위기는 470 °C 부근에서 N₂O 가 분해하여 O, O₂, N₂ 및 NO 를 공급함으로써 유기물에 대하여 원자상 또는 분자상 산소로 작용하기 때문에 열분해에 매우 효과적인 결과를 가져온다. 더욱 질소의 유속을 감소시키면서도

소성효율을 향상시키고 후막의 전기적 및 물리적 특성을 개선할 수 있다는 결론이다[13]. 반응성 분위기 소성을 위한 소성로의 모형도는 Fig. 5 와 같다[11]. Burnout zone 과 firing zone 에서 모두 N_2 와 NO_2 를 공급하지만 그 조성은 다르고 cooling zone 에서는 N_2 만 공급한다.

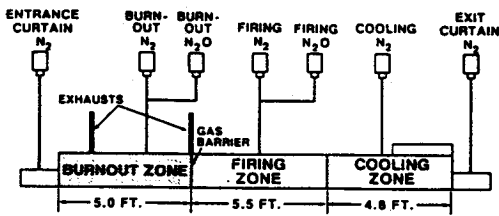


Fig. 5. Schematic of Reactive Atmosphere Furnace.

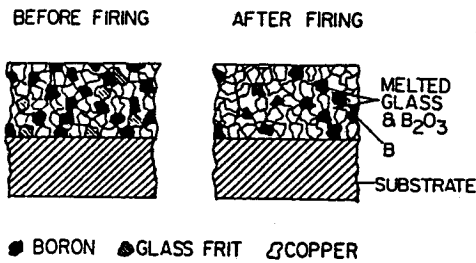


Fig. 6. Air Fired Copper Conductor-1st Generation.

4. 공기분위기 소성

Cu 는 공기중에서 서서히 산화되고 온도가 상승하면 가속적으로 산화가 진행된다. 그래서 Cu conductor 는 N_2 또는 NO_2 를 첨가한 반응성 분위기에서 소성한다. Cu 계 후막의 소성에 있어 제 2 의 시도로서 공기분위기에서 소성하는 기술이 연구되어 Cu conductor 에 일부 활용되고 있고[14] 페이스트도 시판되고 있다.

공기분위기 소성용 Cu conductor 에는 두 종류가 있는데 그 제 1 세대는 Fig. 6 에 예시한 바와 같이 conductor paste 중에 유리 분말 외에 붕소 (boron) 와 같이 산화를 억제하는 antioxidant 또는 reductant 를 첨가하여 이들이 소성과정에서 Cu 의 산화를 저지하

도록 고안된 조성이다. 이 조성도 최적화 되고 소성 조건이 원만히 잘 맞으면 이렇게 하여 형성된 Cu 막의

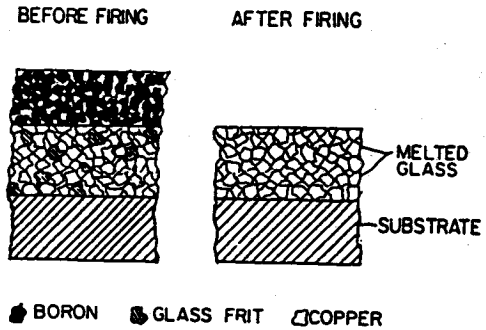


Fig. 7. Air Fired Copper Conductor-2nd Generation.

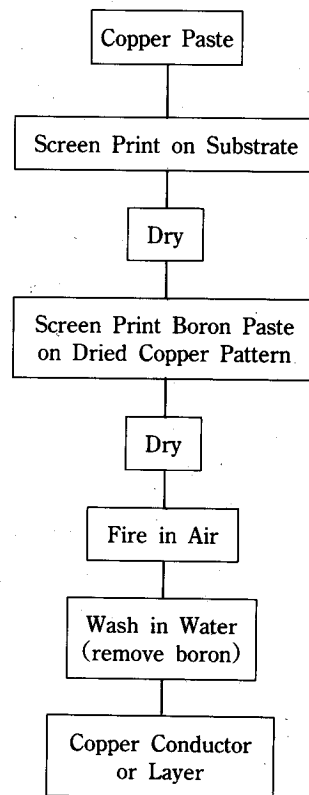


Fig. 8. Procedure for Fabrication of Air Fired Copper Conductors

전기전도도와 납땀성이 전자공업에서 사용할 정도가 된다. 그러나 Cu의 산화를 막기 위하여는 붕소를 유리형성에 필요한 화학양론적 당량보다 과량 첨가하기 때문에 소성후에도 미반응상태로 잔류하는 붕소 및 붕산이 흡습성이 커서 이 Cu conductor의 전기적 특성을 열화시킨다. 또한 유리 붕산 (free boron)의 존재는 회로의 전기적 감도를 저하시키는 단점도 있다 [15~18].

이와 같은 단점을 제거하기 위하여 공기분위기 소성중 Cu conductor의 새로운 조성이 연구되었다[14]. 즉 Cu conductor 제 2세대는 Fig. 7에 예시한 원리에 의하여 Fig. 8과 같은 공정으로 먼저 conductor paste를 인쇄하고 건조한 다음 그 위에 다시 붕소 페이스트를 인쇄하여 건조하고 동시소성을 함으로써 붕소막 내부에 밀폐되어 있는 Cu conductor층은 중성분위기에서 소성이 되도록 고안된 기술이다. 이렇게 하여 소성이 완료되면 표면의 붕소 및 산화붕소막을 수세하여 제거하므로써 Cu conductor막만을 얻는 방법이다. 이와 같이 제조된 Cu conductor와 Ag 및 Ag 함유계 conductor에 비교할 만큼 전기전도도가 높고 solder leach resistance도 우수하며 납땀성도 양호하다. 이 공정은 질소가스가 필요없으며 기존의 공기분위기용 소성로를 그대로 사용할 수 있기 때문에 경제적으로 매우 유익하다[14].

참 고 문 헌

1. McCandlish, C. S. et al., *Ceram. Bull.* 64(4) 547-548 1985.

2. Vest, R. W., *Ceram. Bull.* 65(4) 631-636 1986.
 3. Zilverstein, R. M., Queenan, J., *IEEE Trans. CHMT-8*(4) 481 1985.
 4. Needes, C. R. S., *IMC Proceeding, Tokyo* pp. 24-26 (1982).
 5. Inokuma, T., *J. E. E.* pp. 40-43, April (1986).
 6. Allington, T. R. et al., *Solid State Tech.*, pp. 180-187, Jan(1985).
 7. Niwa, K., *Ceramics Japan* 121(3) pp. 188-195 1986.
 8. Kuo, C. Y., *ISHM Proceedings*, pp. 70-78 (1981).
 9. Depre, J. E. et al., *ISHM Proceedings* pp. 79-83 (1981).
 10. Ogawa, T. et al., *IMC Proceedings* pp. 194-199 (1988).
 11. Hayduk, E. A., Adams, B. M., *ISHM Proceedings* pp. 569-576 (1987).
 12. Yext, W. et al. *ISHM Proceedings* pp. 585-591 (1985).
 13. Kitano, K., et al. *IMC Proceedings* pp. 543-546 (1988).
 14. Kuo, C. Y., *ISHM Proceedings* pp. 472-477 (1985).
 15. Kuo, C. Y., *24th ECC Proceedings* pp. 83-86 (1974).
 16. Kuo, C. Y., *USP* 4,112,232, Oct. (1978).
 17. Provance *USP* 4,322,316 March (1982).
 18. Kuo, C. Y. *USP* 4., 409,261 Oct. (1983).