Ag 인쇄배선과 이종재료기판과의 접합계면

김 근 수* · K. Suganuma** · 허 석 환***,†

*호서대학교 융합기술연구소

**오사카대학 산업과학연구소

***삼성전기(주) ACI사업부

Interfacial Microstructures between Ag Wiring Layers and Various Substrates

Keun-Soo Kim*, Katsuaki Suganuma** and Seok-Hwan Huh***,†

*Fusion Technology Lab., Hoseo University, Asan 336-795, Korea

**ISIR, Osaka University, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

***ACI Divisions, Samsung Electro-Mechanics, Busan 618-721, Korea

†Corresponding author : shhuh12@gmail.com

(Received October 6, 2011 ; Revised October 12, 2011 ; Accepted October 19, 2011)

Abstract

Ag metallic particles from nano-scale to submicron-scale are combined with organic solvent to provide fine circuits and interconnection. Ink-jet printing with Ag nano particle inks demonstrated the potentials of the new printed electronics technology. The bonding at the interface between the Ag wiring layer and the various substrates is very important. In this study, the details of interfaces in Ag wiring are investigated primarily by microstructure observation. By adjusting the materials and sintering conditions, nicely formed interfaces between Ag wiring and Cu, Au or organic substrates are achieved. In contrast, transmission electron microscope (TEM) image clearly shows interface debonding between Ag wiring and Sn substrate. Sn oxides are formed on the surface of the Sn plating. The formation of these is a root cause of the interface debonding.

Key Words : Ag ink, Interface, Sintering, Wiring, Substrate

1. 서 론

금속나노입자가 배선재료 등으로 일렉트로닉스 패키징 분야에서 주목을 받기 시작한 것은 1990년대 후반에 들어서면서부터이다. 잉크젯(Inkjet)을 비롯한 각종 인쇄기술이 발전하면서 나노입자의 응용분야로서 미세 배선기술로 주목을 받았던 것이다. 하지만, 도전성입자를 페이스트(paste)화하여 배선재료로 사용한 것은 이전부터 검토되어 왔었다. 적어도 1950년대에는 오프셋 인쇄(offset print)의 방법으로 배선형성이 시도되었다. 최근 금속나노입자의 합성법은 다양한 방법으로 개발되고 있으며, 형상도 구상뿐만 아니라 와이어 형태

등 다양한 형상과 크기, 특성을 가진 것들이 제안되고 있다. 한편, 금속입자를 배선에 응용하는 기술은 이미 1980년대부터 개발이 시작되어 잉크젯과 같은 다양한 인쇄기술의 성숙과 함께 발전하였다.

최근에는 금속나노입자의 불안정성을 이용한 저온배선형성이 각광을 받고 있다. 은(Ag)이나 다른 금속나노입자를 이용한 미세배선기술은 향후, 여러 분야에서 고부가가치를 창출하는 기술로 성장할 것으로 기대되고 있다¹⁻³⁾.

금속나노입자를 잉크화하여 잉크젯을 이용한 배선형성까지의 과정을 살펴보면, 먼저, 배선재료로 사용할 금속나노입자는 귀금속이 주류를 이루고 있고, 그 크기는 수 nm에서 10 nm 정도이며, 여러 가지 유기용매

나 분산제를 첨가하여 잉크화가 되고 있다. 그 후에 금속나노입자를 함유한 잉크를 잉크젯 등의 인쇄법으로 다양한 기판에 인쇄하여 소결처리를 하여 배선을 완성하게 된다²⁾. 유기물에 내포된 나노입자와 소결 후 벌크(bulk)화된 금속배선, 또는 금속배선/각종기판과의 계면은 기존의 마이크로 접합⁴⁾에 의해 생성되는 계면과 다르기 때문에, 상세히 파악할 필요가 있고, 금속나노입자를 함유한 잉크나 페이스트와 기판과의 적합성 등을 평가하기 위한 기초 자료가 된다. 따라서 본 연구에서는 수동부품이나 기판배선에서의 전기적인 접속을 예상한 이중금속재료(Cu, Au, Sn 등)와 Ag 인쇄배선과의 접합계면의 미세조직을 평가하여 공정 최적화나 소결조건 최적화에 기초적인 정보를 제공하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

Ag 나노입자 배선과 금속과의 접합시편은 상용의 Ag 나노입자 페이스트(평균입경 5 nm)를 폴리이미드 기판상의 동(Cu), 금(Au), 주석(Sn) 도금에 각각 잉크젯 프린터를 이용하여 도포한 후, 150℃-30분, 200℃-30분의 2조건으로 대기 중에서 소결·접합하였다. Ag 나노입자 배선과 폴리머 기판과의 접합시편은 상용의 Ag 나노입자 잉크를 폴리이미드(polyimide) 상의 에폭시(epoxy)계 절연막에 잉크젯 프린터를 이용하여 도포한 후, 230℃-1시간의 조건으로 대기 중에서 소결·접합하였다. 접합계면의 미세조직은 초미세절단기(Ultramicrotomy, Leica, Ultracut UCT)로 박편을 제작하여, 투과전자현미경(TEM, JEOL, JEM 3000F)로 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Ag 배선과 Cu 도금 계면

Fig. 1에 Cu 상의 Ag 배선의 소결 후 단면조직을 나타내었다. Ag 배선 측에서는 소결온도의 높고 낮음에

Fig. 1 TEM images of ink-jet printed Ag layer/Cu plating interface sintered at (a) 150℃/30min and (b) 200℃/30min

Fig. 2 Enlarged TEM image of Fig. 1 (b)

관계없이 직경이 수십 nm 이상인 입자상이 관찰되었다. 소결에 의해 입성장이 일어났음을 알 수 있다. 또한 Ag 배선층은 Cu 도금 표면의 요철을 따라 형성되었음이 관찰되었다. 배선 내부의 Ag 입자 사이에는 기공(void)이 관찰되고 있어 완전히 소결된 배선조직이 아님을 알 수 있다. 150℃-30분의 소결조건에서는 Ag 배선층 내부의 조직이 비교적 균일하지만 접합계면은 불균일하게 관찰되고 있고, 200℃-30분의 경우에는 Ag 배선/Cu 계면에서 반응층이 확인되었다.

Fig. 2에는 200℃-30분 소결시편의 계면을 확대하여 나타내었다. 계면의 Cu 상에 폭이 50 nm 정도인 층은 입자 사이의 기공이 채워진 상태가 되어 있다. Ag-Cu계는 2원계 상태⁵⁾에서 알 수 있듯이 금속간화합물이 없다. 따라서 이 반응층은 Cu와 Ag가 상호확산하여 고용되고 벌크화 된 영역 혹은 Ag 나노입자가 벌크화된 영역으로 판단된다. 벌크 Ag와 Cu의 경우, 200℃에서는 Ag와 Cu의 상호간 고용도가 매우 낮아 400℃이상에서 확산 접합이 이루어진다고 보고되어 있다⁶⁻⁷⁾. Ag 나노입자를 이용할 경우, 나노입자 특유의 저용점화, 소결온도의 저하로 인하여 보다 낮은 온도에서 반응층이 형성된 것으로 생각된다.

3.2 Ag 배선과 Au 도금 계면

Fig. 3은 Ag 배선/Au 도금 계면의 TEM 관찰결과이다. Ag 배선의 소결조직은 Ag 배선/Cu 도금 시편과 유사하게 직경이 수십 nm 이상인 입자상이 관찰되었고, 기공도 확인되었다. 모든 소결조건에서 계면에 반응층이 존재하였다. 층의 두께는 200℃-30분 소결한 시편의 경우가 다소 두꺼웠다. Fig. 4에는 계면의 확대 사진을 나타내었다. Ag-Au계 2원계 상태⁵⁾에서 알 수 있듯이 Ag-Au계는 전율고용체를 형성하기 때문에, 계면에 금속간화합물은 생성되지 않는다. 200℃-30분의 소결조건에서 Au의 산화는 크게 진행되지 않으므로

Fig. 3 TEM images of ink-jet printed Ag layer/Au plating interface sintered at (a) 150°C/30min and (b) 200°C/30min

Fig. 4 Enlarged TEM image of Fig. 3

반응층은 Ag-Au 고용체를 형성한 영역 또는 Ag 나노입자가 벌크화된 영역으로 생각된다. Ag와 Au는 결정구조가 면심입방격자(FCC)로 같고, 면간거리도 유사하기 때문에 Ag인지 고용체인지의 판단은 쉽지 않다.

전자선회절패턴의 분석결과 Fig. 4에 ①로 표시한 부분과 ②로 표시한 부분의 결정방위가 달라, Au 도금의 결정방위가 반응층의 형성에 미치는 영향은 적은 것으로 판단된다.

3.3 Ag 배선 과 Sn 도금 계면

Fig. 6은 Ag 배선/Sn 도금 계면조직이다. Ag 배선의 소결조직은 기공이 많고, 입자상의 형태를 나타내었

Fig. 5 Selected-area diffraction patterns taken from the region where Fig. 4 ① and ②

Fig. 6 TEM image of ink-jet printed Ag layer/Sn plating interface sintered at 150°C/30min

다. Ag 입자의 크기는 수십 nm로, 다른 도금재료의 경우와 동등하였다. 200°C-30분 소결한 시편의 경우가 다소 기공이 적었다. Ag 배선/Sn 도금 계면에는 200°C-30분 소결한 경우에도 Ag 배선/Cu 도금 혹은 Au 도금에서 관찰된 반응층은 존재하지 않았다. 또한, Ag와 Sn의 결합력은 좋지 않아서, 미세조직 관찰용 시편제작 중에도 쉽게 박리가 일어났다.

Fig. 7은 계면의 확대사진이다. Ag-Sn 2원계는 상태도⁵⁾에서 알 수 있듯이 다수의 금속간화합물을 형성하고, 150°C 부근에서 반응이 진행되는 것으로 알려져 있다⁸⁾. 하지만 본 연구에서는 150°C-30분, 200°C-30분 소결한 경우에도 금속간화합물 층은 관찰되지 않았다. 한편, Ag 배선이 없는 Sn 도금의 표면을 관찰한 결과, Fig. 8에 나타낸 것과 같이 소결공정 후 Sn 표면에 산화막으로 보이는 5 nm정도의 얇은 비정질층이 관찰되었다. 비정질구조의 형성으로 Ag와 Sn의 계면반응이 일어나지 않은 것으로 판단된다. 따라서 Ag 입자 잉크 또는 페이스트를 이용한 배선과 Sn 도금 혹은 Sn 계 솔더 등을 이용해 접합할 경우에는 Sn 산화막을 제어할 필요가 있다.

Fig. 7 TEM image of ink-jet printed Ag layer/Sn plating interface sintered at 150°C/30min

Fig. 8 Enlarged TEM image of Fig. 7

3.4 Ag 배선/절연막/폴리이미드 계면

Fig. 9에는 Ag 배선/에폭시계 절연막/폴리이미드 시편의 소결 후 단면조직을 나타내었다.

Ag 배선의 상층부(자유표면) 부근에는 수 nm 정도의 입자와 수십 nm의 입자가 혼재함을 알 수 있다. 나노입자가 다소 성장하였지만 초기 페이스트 상태에 가까운 입경을 유지하는 입자도 많음을 알 수 있다. 최적 조건이 아닌 조건에서 소결을 할 경우, 독립 분산된 나

Fig. 9 TEM image of ink-jet printed Ag layer/organic substrate interface sintered at 230°C/1hr

Fig. 10 Enlarged TEM image of Fig. 9

노입자의 표면에 부착된 유기막이 완전히 박리되지 않아 초기의 나노입자 보다 조금 성장한 입자와 성장하지 못한 입자가 공존하는 것으로 보고되어 있다⁹⁾. 한편, 절연막과 인접한 Ag 배선의 하층부 조직은 나노입자가 존재하지 않고, Ag의 결정립계가 형성되어, 벌크화가 충분히 진행되었음을 알 수 있다. Fig. 10에는 절연막과 Ag 배선의 계면의 확대사진을 나타내었다. 균일하고 밀착상태가 양호한 계면이 형성되어 있음을 알 수 있다. 절연막을 사용하지 않을 경우, 폴리이미드의 표면 상태에 따라 Ag 배선의 소결상태가 변화한다. 특히, 기공이 많은 폴리이미드 상에 인쇄를 할 경우, 홀 내부로 잉크가 흘러 들어가게 되어 불균일한 배선층을 형성할 수 있어 주의가 필요하다.

유기기판의 경우에는 소결온도와 시간을 상기의 금속도금의 조건보다 높고, 길게 설정하였음에도 불구하고, Ag 배선에서 소결이 불충분한 영역이 존재하였다. 반면에, 유기기판과의 접합계면은 양호한 상태를 나타내었다. 다층배선을 제조하는 경우, 금속배선과 유기 절연막을 번갈아가며 적층하게 되는데, 이때 대부분의 경우에 절연층이 형성되는 단계에서 가소결을 한다. 그 위에 다시 층을 올리는 공정을 반복하여, 최종적으로 전체 소결을 진행하게 된다. Fig. 9에 나타낸 것과 같은 소결이 불충분한 경우에는 나노입자의 분산제 등의 기화에 의한 가스가 발생하므로 층간의 박리나 배선내부에 기포가 발생할 수 있어 주의가 필요하다.

4. 결 론

본 연구에서는 여러 종류의 도금기판 및 유기기판 상에 인쇄한 Ag 배선의 계면을 소결조건에 따라 TEM 관찰하여 그 차이를 검토하였다. Cu, Au도금 시편과의 계면에서는 200°C-30분의 조건에서, Ag 배선과 도금 사이에 두께가 수십 nm 이상의 층 형성이 확인되었다.

한편, Sn 도금과의 계면에서는 소결조건에 관계없이 이 층의 형성이 발견되지 않았고, 비정질상의 매우 얇은 층이 존재하였다. 도금 종류에 따른 접합성은 Cu, Au 도금의 경우, 본 연구의 소결조건 범위에서는 금속 간화합물은 관찰되지 않았고 양호한 접합상태를 나타내었다. 한편, Sn 도금의 경우, 도금표면에 형성된 비정질상의 얇은 막이 접합성을 감소시킨 것으로 판단된다. 유기기판의 경우, 에폭시 등 열전도율이 낮은 중간층을 삽입할 때에는 소결조건을 선정함에 있어 주의가 필요하다.

참 고 문 헌

1. K.S. Kim and K. Suganuma : Applications of Metallic Nanoparticles to Micro-Fabrication, J. Japan Institute of Electronics Packaging, **9-7** (2006), 524-527 (in Japanese)
2. K. Suganuma and K.S. Kim : Environmentally Conscious Economic Wiring Process with Metallic Nanopastes, J. Japan Institute of Electronics Packaging, **8-5** (2005), 421-425 (in Japanese)
3. J.M. Koo, J.B. Lee, S.S. Ha, J.W. Kim, B.I. Noh, J.H. Moon, S.H. Won and S.B. Jung : Reliability Evaluation of Electronic Circuit Printed Using Metallic Ink, Journal of KWJS, **26-2** (2008), 139-144 (in Korean)
4. M.J. Kang, B.Y. Kang, J.H. Kim and J.H. Kim : Trend and Vision of Micro Joining Technology, Journal of KWJS, **22-4** (2004), 303-307 (in Korean)
5. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE) alloy phase diagrams, http://www.sgte.org/fact/documentation/SGTE/SGTE_Figs.htm
6. I. Kawakatsu and S. Kitayama : Study on Diffusion Bonding of Metals, Trans. JIM, **18** (1977), 455-465
7. L. Meng, S.P. Zhou, F.T. Yang, Q.J. Shen and M.S. Liu : Diffusion Annealing of Copper-Silver Bimetallic Strips at Different Temperature, Mater. Charact., **47** (2001), 269-274
8. K. Suzuki, S. Kano, M. Kajihara, N. Kurokawa and K. Sakamoto : Reactive Diffusion between Ag and Sn at Solid State Temperature, Mater. Trans., **46-5** (2005), 969-973
9. K.S. Kim, M. Hatamura, S. Yamaguchi and K. Suganuma : Curing Characteristics of Nano Paste for Fine Printed Circuits, Proc. 3rd Int. IEEE Conf. Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics (Polytronic 2003), Monteux, Switzerland, (2003), 369-374