

論文 90-27-10-13

STEM에 의한 구리와 코디에라이트 접촉면의 특성 연구

(Characterization of Cu/cordierite Interfaces by STEM)

韓 秉 誠*

(Byung Sung Han)

要 約

약 900°C에서 합성된 코디에라이트의 합성 방법인 졸겔방법은 구리와 세라믹간의 상호 열처리를 가능하게 해준다. 구리와 코디에라이트 기판과의 강한 결합은 eutectic bonding 기술로 얻어질 수 있다. 구리와 코디에라이트의 접촉면에서 미시적 특성을 STEM을 이용하여 연구하였는데 구리의 확산은 강한 화학적, 구조적 변화와 함께 접촉면 영역에서 이루어지고 있다. 비록 이들 접촉면이 강한 접착력을 가지고 있지만 접촉면에서 구리화합물의 형성에 대한 명백한 입증은 얻어내지는 못하였다.

Abstract

The use of a sol-gel processed cordierite precursor sinterable about 900°C allows cosintering of the copper and the ceramic.

A strong bonding between the copper film and the cordierite substrate can be achieved through an eutectic bonding technique.

These interfaces were investigated using STEM. Copper diffusion as well as strong chemical and structural modifications was observed in the interface region. Although these interfaces have good adhesion properties, there was no evidence of the formation of the copper compound at the interface.

I. 서 론

IC의 고 집적화는 부품의 소형화, 동작시간의 단축, 전달신호 주파수의 증가등으로 단위 볼륨당 열 발생율이 크게 증가하고 있다.¹⁾

세라믹은 다층 IC의 기판 재료로 높은 응용 기술에 힘입어 많이 사용되고 있으며 특히 구리/코디에라이트 시스템은 IC의 기판 재료로 크게 이용될 전망이다. 이들 시스템은 비 유전율 및 열 팽창계수가

낮은 세라믹과 전도도가 높으며, 가격이 싼 구리로 되어있다는 장점을 갖고 있다. 그러나 코디에라이트를 만들기 위하여 산화물을 사용하던 종래의 방법은 금속과 세라믹 기판과의 접착력을 증가시키기 위한 동시소성 과정에서 유리분말을 첨부해야하는 문제점을 갖고있었다. 졸겔방법에 의한 코디에라이트 합성은 세라믹의 근본적 특성을 변화시키지 않으면서 낮은 온도로 구리와 코디에라이트간의 상호 열처리가 가능하며²⁾ screen-print된 구리 박막과 기판간에 강한 결합을 eutectic bonding에 의하여 성취할 수 있다.

코디에라이트의 소결에 따른 특성변화와,⁴⁾ 구리와 코디에라이트간의 접촉면에서의 여러가지 물리, 화학적 특성예대한 XPS, STEM(scanning transmission

*正會員, 全北大學校 電氣工學科
(Dept. of Electrical Eng., Chonbuk Univ.)
接受日誌: 1990年 6月 14日

electron microscope) 등의 연구^[5,6] 결과들을 종합하여 불태 동시소성 변화에 따라 접촉면의 거시적 특성(접촉면에서 구리의 확산, 접촉면에서 금속산화, 접촉면의 상태변화 등)이 크게 좌우된다는 확신을 갖고 이를 증명하기 위하여 본 논문에서는 STEM(scanning transmission electron microscope)에 의하여 관찰한 결과를 분석해봄으로써 접촉면에서의 미시적 변화를 가시적인 형태로 이끌어내어 확실한 결론을 얻고자 하였다.

II. 실험

소결전 코디에라이트는 복합화합물을 혼합시키어 sol-gel 방법에 의하여 무정형으로 합성한 후 이들분말을 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 압력으로 압축하여 단판형 모양으로 제작하였다. 이들 시료 제작에 대한 설명은 참고문헌[5, 6]에서 자세하게 언급하였다. 시료들을 열처리한 후 실험에 필요한 조건을 갖추기 위하여 표면에 금속 후막을 형성하였다. STEM 분석을 위하여 $500\mu\text{m}$ 두께의 코디에라이트 위에 $30\mu\text{m}$ 두께의 구리층이 반복된 샌드위치 모양인 다층으로 제작하였다. 이때 구리층은 소결전 시료위에 screen printing 방법에 의하여 만들어졌고 사용한 금속 잉크는 평균 입자 크기가 $4\mu\text{m}$ 인 구리가루를 용해액속에 섞어 잘 혼합하여 만들었다. 시료들의 소결 과정을 살펴보면 먼저 500°C 의 온도로 공기중에서 하고, 환원(reduction)을 위하여 250°C 로 H_2 가스 분위기에서 행한 후 마지막으로 $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ 가 혼합된 가스분위기에서 1070°C 로 동시소성 하였다. 마지막 동시소성 기간 동안 승온속도비가 시료의 모양을 크게 변형시켰었는데, 낮은 열처리비($500^\circ\text{C}/\text{h}$)를 갖는 시료는 구리의 강한 확산으로 시료의 모양이 한쪽면이 볼록한 형태였으며 높은 열처리비($800^\circ\text{C}/\text{h}$)에서는 시료는 평평한 형태로 남아 있었고 구리의 확산은 매우 적었다.

접촉점 영역에서 결정의 구조, 결정의 형태 등에 대한 관찰을 위하여 사용한 STEM은 JEOL JEM-200CX였다. $2000\mu\text{m}$ 두께의 다층 시료를 접촉면에 수직으로 절단하여 약 $200\mu\text{m}$ 정도 불밀에 의하여 갈아준 후 표면을 아르곤 이온에칭에 의하여 표면갈기를 해 주었다.

III. 결 과

1. 코디에라이트의 미세 구조

졸겔 방법에 의하여 합성된 시료(무정형)의 탄소를 제거하기 위하여 1070°C 의 온도에서 1시간 가량 열처리하여 주었던 바 코디에라이트는 결정을 이루

었으며 주로 α -cordierite의 성질을 갖고 있었다. 특히 시료의 대부분은 500Å 이하의 크기를 갖는 많은 결정편들(precipitates)이 존재하였으며(그림1), 알루미늄 결정들(사진에서 검은 사각점들)이 시료에 많이 존재하고 있었다.

코디에라이트의 diffraction pattern(그림2)는 매우 밀도가 큰 많은 반사점들로 형성되어 있으며 알루미늄에 의한 점들이 더 많았다. 특히 다른 시료들의 분석에서 코디에라이트에 mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$)와 sapphirine($4\text{MgO}, 5\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$)상도 존재하고 있음을 확인하였다. resolution을 높게하여 관찰한사진(그림3)에서 보면 두께 500Å 정도의 무정형상이 떠의 모양으로 형성되어 있고 grain 등이 존재하고 있음이 관찰되었다.

2. 구리/코디에라이트 접촉면의 미세구조

그림 4는 Ar 과 H_2O 가 혼합된 가스 분위기에서 $800^\circ\text{C}/\text{h}$ 의 비로 1070°C 까지 동시소성한 샌드위치형

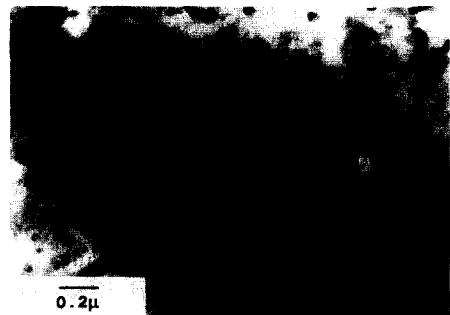


그림 1. 코디에라이트의 미세구조
Fig. 1. Microstructure of the cordierite.

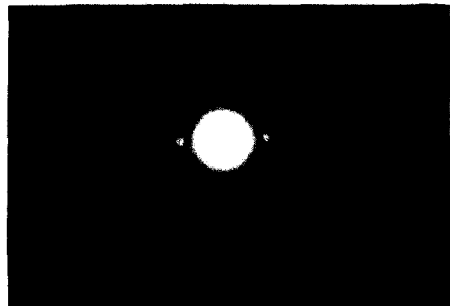


그림 2. 코디에라이트의 회절 패턴
Fig. 2. Diffraction pattern of cordierite.

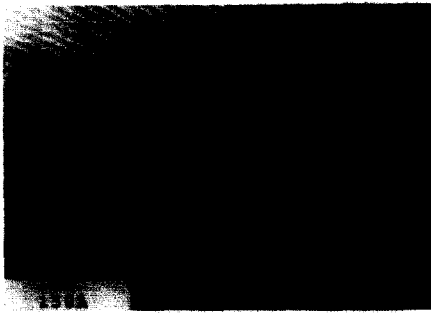


그림 3. 코디에라이트의 고분해능 사진
Fig. 3. High resolution image of cordierite.

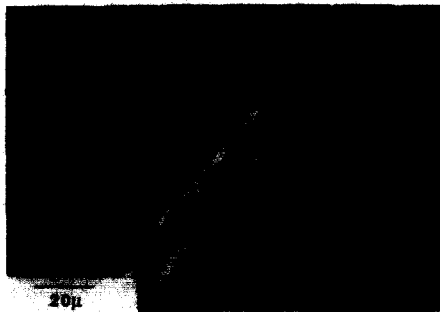
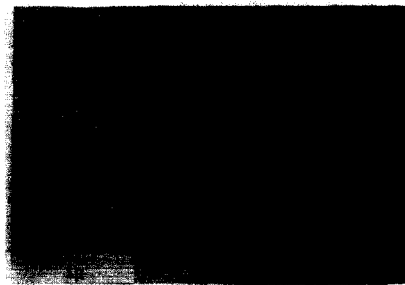


그림 4. 구리/코디에라이트 샌드위치 다층구조에서의 절단면
Fig. 4. Cross-sectional micrographs of a copper/cordierite multilayer structures.

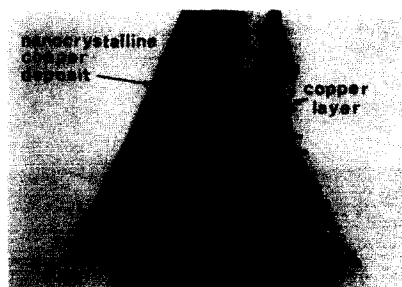
다층 구리/코디에라이트의 접촉면의 미세구조이다. 구리층과 코디에라이트 기판과의 완전한 접촉은 이루어지지 않고 있으며, 접촉면을 중심으로 물결모양으로 비어 있는 형태를 볼 수 있다. 이러한 미 접촉점들은 구리쪽 뿐만 아니라 기판쪽에서도 존재하였다. 높고, 낮은 승온속도비로 상호 열처리한 시료들의 접촉면은 크게 차이가 없었으나 앞에서 언급한 것처럼 한쪽면이 블록하거나 또는 평평한 외형적 형태만 변화였다. 그러나 승온속도비가 낮은 경우 이러한 비어있는 점들의 수가 덜하여 보다 좋은 접촉이 이루어지고 있으며 이는 곧 코디에라이트 기판속으로 구리의 많은 확산이 이루어졌음을 알 수 있었다.

동시소성 온도를 구리보다 매우 낮게하여 1070°C 까지 증가시킨 다층시료의 코디에라이트 기판측에서 바라다 본 접촉면의 형태인 그림 5(a)와 증착된 금속

층에서 살펴본 그림 5(b)에서, 얇은 구리층은 100 Å 이하의 작은 금속 grain들로 형성되어 있었으며 다결정 형태를 이루었다. 구리가 증착된 접촉면 영역에서 구리의 diffraction pattern인 그림b는 강하고 약한 두 반사점과 반사원으로 구성되어 있다. 강한 반사점과 반사원은 금속층의 큰 구리 grain들에 의하여 기여된 것으로 이들 grain들은 순수 구리였다. 약한 반점은 구리층에 에피택시하게 성장된 산화구리(Cu₂O)로 이들은 nanocrystalline 형태로 되어있다. Dark field로 촬영된 사진(그림7)은 가판위에 적층된 접촉면을 따라 작은 산화구리(Cu₂O)들이 분포되어 있음을 보여주고 있으며 이들은 Cu₂O(111) 방향에서 관찰하였다. 이 그림에서 50~100 Å의 매우 작은 산화구리 입자들이 구리입자들과 함께 에피택시하게 적층되어 있음을 재 확인할 수 있었다. Cu₂O 주위에 매우 작은 구리 입자들이 층을 이루고 있는 모양은



(a)



(b)

그림 5. (a) 구리/코디에라이트 단면 사진(그림4)의 원으로 둘러싸인 부분의 확대
(b) 구리층위에 쌓여진 nanocrystalline 구리층

Fig. 5. (a) Bright field image of the Cu/cordierite interface.
(b) Bright field image of nanocrystalline copper deposit on the copper layer.

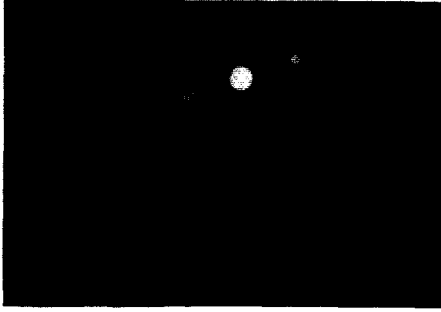


그림 6. 접합면에서 구리의 회절 패턴
Fig. 6. Diffraction pattern obtained for the copper layer.

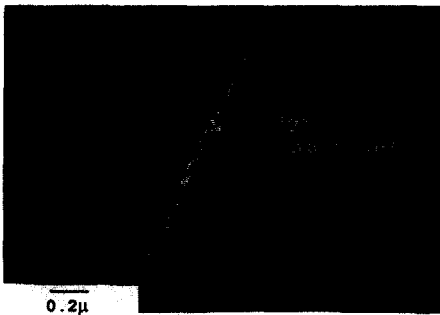


그림 7. (111) 방향에서 얻어진 Cu_2O 의 작은점
Fig. 7. Dark field image obtained with the (111) spot of Cu_2O .

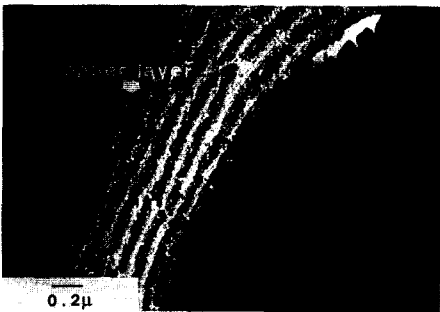


그림 8. (111) 방향에서 얻어진 Cu층
Fig. 8. Dark field image of the copper layer obtained with the (111) spot of Cu.

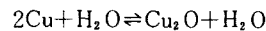
Cu의 (111) 방향에서 dark field에 의하여 촬영된 그림 8에서 더욱더 확실하게 보여주고 있다.

앞에서 구리가 증착되지 않은 순수 코디에라이트에서 얻었던 결과들과 매우 유사하게 접촉면 가까이 있는 코디에라이트의 diffraction pattern에서도 mullite와 sapphrine의 많은 조각들이 존재하고 있었다.

여러가지 매우 복잡한 현상때문에 접촉면의 형태학적 또는 물리, 화학적 특성을 정확하게 정의하기는 매우 어렵다. 또한 이러한 정의를 위해서는 매우 완벽한 관찰이 필요하다고 본다. 그러므로 본 연구에서는 아쉬움은 있지만 실제적으로 어떤 가정적인 결론을 다음과 같이 추론할 수 밖에 없다.

1) 접촉면에 빈 공간이 존재하는 것은 여러가지 원인에 의한다고 생각할 수 있는데 상호 열처리 과정에서 금속과 기판사이의 팽창과 수축이 서로 다르기 때문에 금속의 팽창 계수는 $17 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 세라믹의 경우는 $4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로 이들 값의 차로 기인한 것으로 보여진다. 특히 매우 깨지기 쉬운 기판위에 금속이 증착된 경우 미소 분열(microfissuration)은 접촉면에서 중요한 새로운 문제점으로 대두되고 있다.

2) 미세한 구리결정의 존재는 해석하기 매우 미묘한 현상으로 소결이라는 관점에서 볼 때 그러한 구리 결정들이 존재한다는 것은 이해하기 매우 어려운 현상이다. 달리 생각해보면 microdiffraction pattern에서 무정형상이 존재하였으며 그러한 무정형상안에 산화구리(Cu_2O)와 구리(Cu)들이 포함되어 있었으리라 본다. 그러한 형태는 1070°C 의 소결에 따른 eutectic 결합에서 $\text{Cu}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 가 형성되고 산화구리의 일부는 재냉각 과정에서 환원으로 인하여 구리의 금속화가 이루어 졌으리라 생각되며 이들 과정들의 상호작용이 다음식처럼 진행되었다고 본다.



실제 1070°C 의 열처리 과정에서 접촉면내 빈 공간안의 가스들의 구성비는 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} = 7 \times 10^{-4}$ 로 발표되어 있다.^[7]

그러므로 수분을 함유한 아르곤가스보다 건조한 아르곤가스에서 재냉각을 행하는 것이 환원을 발생시키는데 더욱 효과적으로 보인다.

IV. 결 론

Eutectic bonding 방법을 이용하여 줄겔법에 의하여 제작된 코디에라이트와 구리와의 접합을 행하였다. 산소분위기 속에서의 동시소성 과정을 통하여 구리 박막과 코디에라이트 기판 사이에 완벽한 결합

력을 얻을 수 있었으며 이러한 좋은 결합력을 갖게 된다는 Cu/AlO_3 또는 CuAlO_2 로 분석되는 세라믹과 산화 금속과의 반응에 기인한 것으로 보인다.^[8]

여러 함유물 개스들을 배출시키기 위한, 450°C의 열처리에서 구리나 산화구리의 형태로 30 μm 이내의 작은 거리에서 구리의 확산이 이루어지고 있음을 최초로 관찰하였다.

환원을 위해서 250°C로 열처리한 후, 다시 수분을 함유한 아르곤 개스 분위기에서 1070°C 열처리 하였을 때 접촉면이 Al_2O_3 -Cu 형태로 존재하고 있었으며 구리는 Cu 또는 Cu^{2+} 형태였다. 온도 가열비를 매우 느리게 하였을 경우 이러한 구리의 확산은 100 μm 이상 확산되어 더 좋은 결합력을 보여 주었다. 이때 코디에라이트는 주로 α -cordierite 상을 띠었다.

접촉면에서의 구리의 산화, 환원반응 과정에서 구리 금속이 트랙의 형태를 이루고 있었으며, 구리층에 Cu_2O 입자들의 존재는 산화물의 지속적인 확산에 의하여 발생된 것이며 특히 이러한 박막층은 Cu_2O 의 환원 결과이며, 약간의 구리가 상호 열처리 과정 동안에 박막 형태를 갖추는 것으로 본다.^[9]

參 考 文 獻

- [1] K.R. Turmmala and R.B. Shaw, *Ceramics international*, 13, pp. 1 1987
- [2] J.C. Broudic, S. Vilminot and J.C. Bernier, *J. Mater. Sic. Eng.* (in press).
- [3] V. Oliver-Broudic, J. Guille, J.C. Bernier, B.S. Han, J. Werckmann, J. Faerber, P. Humbert and B. Carriere, *J. Mater. Sci. Eng. A109*, pp. 77, 1989
- [4] B.S. Han, *J. of K.I.T.E.* vol. 25, no. 1, pp. 27 1989.
- [5] B.S. Han, Ph.D. thesis, Strasbourg, France, 1988.
- [6] B.S. Han, *J. of K.I.T.E.* vol. 26, no. 2, pp. 124 1989
- [7] V.M. Ust'yantsev, L.P. Sudakova, A.F. Bessonov, *Russ. J. Inorg. Chem.* pp. 631, 1966.
- [8] M. Courbiere, D. Tteheux, C. Esnouf, G. Thollet and G. Fantozzi, *J. Physique Coll. C1-47*, pp. 187 1986.
- [9] J.E. Poetzinger and S.H. Risbud, *J. Physique Coll. C4-46*, pp. 147 1985.

著 者 紹 介

韓 秉 誠 (正會員) 第27卷 第10號 參照
 현재 전북대학교 전기공학과
 부교수