

후막 구리도체용 유리에 관한 연구

이 준 · 이상원

건국대학교 공업화학과
(1991년 7월 15일 접수)

A study on the Glass Frit for Thick Film Copper Conductor

Joon Lee and Sang Won Lee

Department of Industrial Chemistry, Kon Kuk University
Seoul 133-701, Korea
(Received July 15, 1991)

요 약

후막 구리도체에 적합한 유리를 얻기 위하여 연봉규산계 및 무연 봉규산계 유리를 기반으로 하는 9종의 유리를 제조하고 후막 구리도체에의 적합성을 시험하였다. 그 결과 모든 유리들이 후막 구리도체의 쉘트 저항치, 납땀성 및 땀납 침식저항에는 양호하게 기여하는 것을 확인하였다. 그러나 후막과 알루미나 기판간의 노화후의 부착강도는 연봉규산계 유리로 만들어진 구리 도체막 만이 유용한 값을 가졌고, 그 외의 유리로 만들어진 구리 도체막의 노화후 부착강도는 사용하기에 부적합할 정도로 낮은 것이었다. 특히 Cu_2O 가 첨가된 연봉규산계 유리가 후막 구리도체 제조에 가장 양호한 것으로 확인되었다.

Abstract: In order to obtain glasses appropriate to the thick film copper conductors, nine glasses based on both lead borosilicate and leadless borosilicate systems were made and the applicabilities of them were examined in conjunction with the requirements for thick film copper conductors. As the results, it was found that all the glasses are fitted to provide suitable sheet resistance, solderability and solder leach resistance to thick film copper conductors. However, it was turned out that only the lead borosilicate based glasses worked for getting usable aged adhesion strength of copper thick film to the alumina substrate, while copper conductor films made from the other glasses had poor aged adhesion strengths. Particularly cuprous oxide added lead borosilicate glass was considered as one of the most favorable glasses for manufacturing thick film copper conductors.

1. 서 론

후막 하이브리드 마이크로회로는 반도체 집적회로

의 기능을 보조하는 수동회로의 주축을 이루며 고전압 및 고전력에 대한 내성이 우수하고, 저항 및 유전율의 가용범위가 매우 넓으며 신뢰도가 높으면서도 다른

정밀회로에 비하여 가격이 저렴한 특성을 지니고 있다 [1~3].

이들중 후막도체는 근년까지 공기분위기에서 소성할 때 산화되지 않고 사용중에도 환경에 안정한 Au, Au-Pt, Au-Pd, Ag, Ag-Pd 와 같은 귀금속계 재료들이 사용되어 왔다. 그러나 최근에는 귀금속의 가격이 불안정할 뿐만 아니라 능동회로 부분인 반도체 칩의 집적도가 커지면서 좀 더 전기전도도가 큰 도체재료를 요구하게 되었고, 더욱 반도체 칩의 가격이 점차 하락하는 추세에 따라 저렴한 후막 도체를 개발해야 할 필요성이 높아져 Cu, Ni 및 Al 과 같은 비금속 (base metal) 재료를 이용한 후막도체의 연구가 상당히 활발히 진행되었다 [4, 5].

질소분위기에서 소성하는 구리계 도체막은 종래의 공기분위기 소성용 Ag-Pd 계나 Au-alloy 계 도체막에 비하여 높은 전기전도도를 갖기 때문에 최근에 각광을 받고있다. 더욱 회로가 고밀도화 되면서도 전체 면적은 넓어져 가는 최근의 경향에 따라 필수적으로 요구되는 미세선 (fine line) 의 형성 및 다층회로 (multilayer circuit) 의 형성이 가능한 구리계 후막도체의 연구가 크게 확대되고 있다. 구리계 도체는 회로형성과정에서 인쇄성이 우수하고 납땀성 (solderability) 과 땀남침식저항 (solder leach resistance) 도 매우 양호하다. 또한 알루미늄 기판과의 부착력은 귀금속계 도체막들과 거의 같으면서도 이행성 (migration) 은 다른 도체막에 비하여 매우 적고 무엇보다도 가격을 크게 줄일수 있는 장점을 지니고 있다 [6].

그러나 구리계 도체막은 공기중에서 쉽게 산화하므로 산화를 억제할 수 있는 질소 분위기와 같은 중성분위기에서 소성하거나 또는 공기중에서 소성한 후 산화된 도체막을 환원성분위기에서 환원시켜 주어야 하는 단점이 있고, 초기 부착력은 귀금속계 도체와 비슷하나 공기중에서 노화됨에 따라 부착력이 떨어지는 단점이 있다 [7, 8]. 더욱 구리계 도체막은 중성분위기 또는 환원성분위기에서 소성할 때 소성분위기중의 산소 분압이 매우 낮아서 고온 결합제로 사용하는 유리내부에 쉽게 환원되는 산화물이 함유될 경우 소성과정에서 환원되어 여러가지 부작용을 일으킬 수 있다 [9].

본 연구에서는 구리계 후막도체중의 유리가 갖는 문제점들을 개선하기 위해 Bi 가 함유되지 않은 연봉

규산계 유리, Bi 와 Pb 가 함유되지 않은 붕규산계 유리 그리고 알칼리 붕규산계 유리를 기본으로 하고 부착력 향상을 위하여 첨가제를 첨가한 9종의 유리를 제조하여 Cu 계 후막도체를 형성하고 그들의 미세조직, 쉬트 저항 (sheet resistance), 부착강도, 납땀성, 땀남침식저항 등을 관찰함으로써 양호한 구리계 후막도체용 유리에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

2. 1. 후막 구리 도체용 유리의 선정

유리는 비결정질 재료로서 후막 형성시 결합체의 역할을 하는 매우 중요한 성분이다. 후막에서 유리를 사용하는 것은 유리가 갖는 높은 전기적 절연성과 열충격 내성, 화학적 내성 그리고 낮은 유전율과 유전손실이 있으며 열팽창계수와 점도의 의존성도 중요한 역할을 한다. 좋은 결합 (bonding) 특성과 부착력 (adhesion) 을 얻기위해 유리는 도전체 입자와 세라믹 기판을 잘 적셔야 하며 그렇게 함으로서 액상소결에 의하여 금속막의 형성을 용이하게 한다 [7, 10].

전형적인 후막도체용 유리는 일반적으로 PbO 와 Bi_2O_3 를 포함한다. 유리에 포함된 PbO 는 작업온도를 낮추어 주며 금속입자와 기판의 결합을 좋게 하고, Bi_2O_3 는 높은 온도에서 액상으로 되어 적시는 효과를 향상시킨다. 금속입자와 기판을 잘 적신다는 것은 계면의 결합 (bonding) 을 증가시키는 것이며, 유리를 결합제로 하는 후막 구리 도체 (glass-bonded Cu conductor) 의 부착력에 대하여 매우 중요한 인자이다. 그러나 Bi_2O_3 는 구리 금속에 대한 이면각 (dihedral angle) 이 영 (zero) 이므로 구리입계 (copper grain boundary) 에서 연속적인 취약한 막을 형성하여 구리의 연성을 파괴한다 [11].

구리 도체막용 유리는 일반적으로 구리의 소결이 일어나기 전에 흘러서 기판과 구리입자를 잘 적셔 주어야 하며 이를 위해서는 유리의 점도와 연화점이 낮아야 한다. 보통 소성온도가 850-900 °C 일때 사용되는 유리의 연화점은 500 °C 이하의 것이 권장된다. 이와 같은 목적으로 연화점도 낮고 기판과의 부착력이 양호한 연붕규산계 유리가 많이 사용된다. 그러나 양호한 기밀성 (hermeticity) 과 내습성을 향상시키기 위하여 붕산의 함량이 낮은 유리 (low borate glass) 를 사용하는 것이 좋으며, 이에 대해 Siuta 는

PbO의 양을 20 wt. % 이하로 하는 연봉규산계 유리 (lead borosilicate glass)를 제안하였다[10].

소성하는 동안 구리막의 산화를 막기 위해서는 낮은 산소분압이 필요하며 이로인해 일반적으로 유리에 사용되는 일부 산화물들을 환원시킬 수 있다. 그러므로 소성하는 동안 열역학적으로 불안정한 PbO나 Bi₂O₃가 환원되어 Pb나 Bi 금속이 되며 환원된 금속들은 금속 오염물로서 결합되고, Cu-Bi-Pb 합금을 형성한다. 이러한 형태의 오염물인 환원된 금속들은 다층회로에서 도체나 유전체와 접촉하게 되고 회로를 파손시킨다[9, 12]. 그러므로 Bi₂O₃가 배제된 연봉규산계 유리 그리고 PbO와 Bi₂O₃를 배제한 유리를 각각 기초유리로 선정하였다. 한편 환원성 분위기에서도 잘 환원되지 않는 알칼리 금속 및 알칼리토금속산화물을 함유하는 봉규산계 유리를 Kuo [13]가 제안하여 본 연구에서도 또 하나의 기초유리로 사용하였다. 그러나 이와 같은 알칼리금속계

봉규산유리 중의 이형성 알칼리이온은 회로의 전기적 성질에 해로운 영향을 미친다고 하였다[14].

도체 후막의 결합방법은 세가지로 나눈다. 유리결합방법 (glass bonded)은 고온에서 용융된 유리에 의하여 거의 물리적 결합으로 막이 형성되고 막과 기판이 부착되는 방법이고, 화학결합방법 (chemical bonded)은 금속 또는 금속산화물이 도체분말간 또는 도체막과 기판간에 화학결합을 형성하므로써 막이 형성되고 막과 기판이 부착되는 방법이며, 혼합결합방법 (mixed bonded)은 위 두 결합방식을 동시에 가지는 방법으로서 유리의 성분속에 화학결합제를 첨가하여 결합의 보강효과를 갖도록 하는 것이다[6, 14]. 본 연구에서는 기초유리에 의한 유리결합에 화학결합을 보강하기 위하여 여러가지 산화물에 대한 예비실험을 행한 결과 부착력의 보강효과가 뚜렷한 Cu₂O와 CdO를 첨가제로 하여 혼합결합의 효과를 얻고자 Table 1에 나타난 조성을 취하였다.

Table 1. Chemical composition of glasses

(Unit : wt. %)

| Composition Glass | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | PbO | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | Li ₂ O | CaO | MgO | A. I.* | |
|-------------------|------------------|-------------------------------|------|--------------------------------|-------------------|-------------------|------|------|--------|-------------------|
| | | | | | | | | | CdO | Cu ₂ O |
| BS1-BASE | 5.4 | 12.4 | 78.1 | 4.1 | | | | | | |
| BS1-CD | 5.4 | 12.4 | 78.1 | 4.1 | | | | | 5 | |
| BS1-CU | 5.4 | 12.4 | 78.1 | 4.1 | | | | | | 5 |
| BS2-BASE | 19.27 | 51.39 | | | 11.27 | 7.80 | 7.20 | 3.07 | | |
| BS2-CD | 19.27 | 51.39 | | | 11.27 | 7.80 | 7.20 | 3.07 | 5 | |
| BS2-CU | 19.27 | 51.39 | | | 11.27 | 7.80 | 7.20 | 3.07 | | 5 |
| BS3-BASE | 40 | 45 | | 2 | 13 | | | | | |
| BS3-CD | 40 | 45 | | 2 | 13 | | | | 5 | |
| BS3-CU | 40 | 45 | | 2 | 13 | | | | | 5 |

*A. I: Additional ingredient in part

Table 2. Properties of copper powder

| Particle Morphology | Apparent Density | Tap Density | Particle Size | Surface Area |
|---------------------|-------------------|-------------|---------------|-------------------|
| | g/in ³ | g/cc | μm | m ² /g |
| Spherical | 30-45 | 3.25-4.5 | 1.3-2.5 | 0.7-1.5 |
| Deagglomerated | 34.5* | 3.6* | 2.2* | 1.1* |

*: average value

2. 2. 실험재료

유리 제조에 사용한 산화물들은 1급 시약을 사용하였으며, Cu 분말은 Metz Co.의 제품으로 평균 입도가 2.2 μm인 구형 분말을 사용하였다. Cu 분말의 특성은 Table 2에 나타내었다. 기판은 Nippon Carbide Co.의 2-4-06 알루미나 기판 (alumina substrate : 96% Al₂O₃)를 사용하였다. 소성 분위기용 질소 가스는 한국가스공업(주)의 UPC-N₂ (99.999% N₂)

를 사용하였으며 그 질소가스의 분석치는 Table 3 에 나타내었다.

Table 3. Chemical composition of nitrogen gases

| Manufacturer | Grade | Chemical composition (ppm) | | | | |
|-----------------|-------------------------------|----------------------------|-----|-----------------|------------------|-----|
| | | O ₂ | CO | CO ₂ | H ₂ O | THC |
| Korea Gas Corp. | UPC-N ₂ (99.999 %) | 0.8 | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 0.1 |

2. 3. 실험방법

질소 분위기에서 소성하는 후막 구리도체용 유리로서 선택된 조성별로 원료 산화물들을 mg 단위까지 정확하게 달아 자체 바리에서 60 분간 균일하게 혼합하고 1000 °C 이상으로 가열된 도가니 가마내의 내화도가니에 부어넣어 약 90 분간 용융시켜 제조하였다. 이와같이 용융된 유리는 상온의 증류수에 부어 급냉시킴으로써 분쇄가 용이한 상태로 만들었다. 이 유리를 건조시킨 다음 zirconia 제 불밀에서 aceton 을 분산매로하여 6 시간 이상 분쇄하여 325 mesh 체를

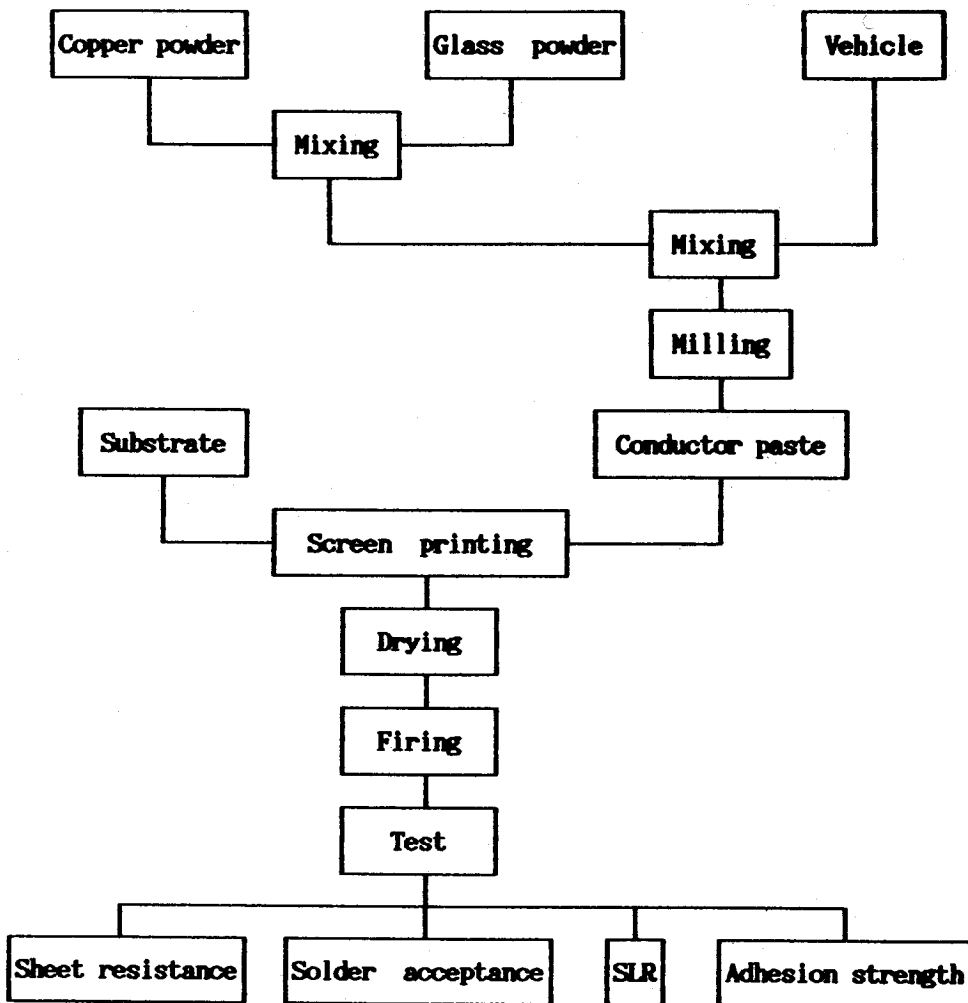


Fig. 1. Schematic flow diagram of experimental procedure.

Table 4. Materials and processing conditions

| Conditions | Cu conductor | |
|------------|---------------------------------|--|
| Paste | Inorganics | Copper / Glass (96 wt. % / 4 wt. %) — 84 wt. % |
| | Organics | Butyl carbitol / Ethyl cellulose (90 wt. % / 10 wt. %) — 16 wt. % |
| Screen | 200 mesh stainless steel screen | |
| Drying | 20 min. at 120 °C | |
| Firing | 10 min. at 900 °C | |

완전히 통과시켜 사용하였다. 그 다음의 전체적인 실험 공정은 Fig. 1 과 같고 paste 의 제조 및 실험조건들은 Table 4 에 나타내었다. 또한 소성을 위해 본 실험에서 사용한 시간-온도 프로파일은 Fig. 2 에 나타내었다. 소성분위기는 Cu 계 후막도체의 형성과 특성에 관한 연구결과들[15, 16] 에서 얻은 결과로서 산소 함량을 5 ppm 정도로 유지하면서 소성하였다.

납땀성은 solder acceptance 로 측정하였으며 방법은 소성된 시험용 회로시편을 Alpha 611 flux 로 처리한 후 230 °C 의 용융된 납납 (62 Sn/36 Pb/2 Ag) 포트 (pot) 속에 5 초 동안 담구었다가 꺼내어 trichloroethylene 으로 세척한 다음 표면에 부착된 상태와 면적을 육안으로 관찰하여 평가하였다. 납땀침식저항 (solder leach resistance) 은 납땀용 시편을 먼저 flux 에 담구었다가 꺼내어 230 °C 의 용융된 납납속에 5 초간 담구었다가 꺼낸 후 수평위치에서 3 초간 방치한다. 이어 trichloroethylene 으로 세척하고 그 표면을 관찰하는 것을 1 회 시험으로 하였다. 이와 같은 조작을 반복하여 시험할 때 막중의 금속성분이 용융된 납납속으로 다 녹아들어가 갈 때 까지의 시험회수로 나타내는데 납땀침식저항이 큰 재료의 경우는 일반적으로 10 회까지 시험하여 전체면적에 대한 침식된 부위의 백분율로 나타낸다. 본 실험에서도 10 회까지 시험하여 평가하였다. 부착강도 (adhesion strength) 는 peel test 방법을 사용하여 초기부착강도와 150 °C 의 항온조에서 48 시간 노화후의 부착강도 (aged adhesion) 를 측정하였다. 후막의 미세조직은 표면을 금 표면 처리를 한 다음 주사전자현미경 (Akashi Alpha-25 A

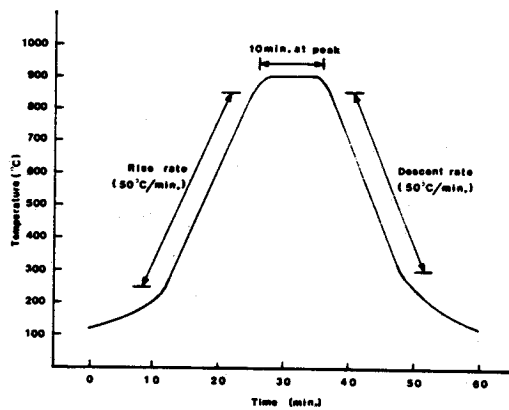


Fig. 2. Time-Temperature profile for conductor firing.

SEM) 으로 관찰하고 사진을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 기초유리의 특성

선정된 세종류의 기초유리에 대하여 측정한 연화점과 열팽창계수는 Table 5 와 같다. 연화점은 유리 바닥속에서 도체인 구리 입자들이 원만한 미세조직을 형성하는데 매우 중요한 인자이다. 후막의 소결온도가 850-900 °C 일 경우 일반적으로 연화점은 500 °C 이하일 때 양호하다고 평가하는 바 이 기초유리들도 모두 양호한 범위에 들고 있다. 열팽창계수는 후막의 소성과 냉각과정에서 팽창 및 수축에 따른 스트레스를

Table 5. Properties of base glasses

| Glass Code | BS1-BASE | BS2-BASE | BS3-BASE |
|---------------------------------------|----------|----------|----------|
| Property | | | |
| Softening Point (°C) | 443 | 457 | 500 |
| Thermal Expansion Coefficient (μm/°C) | 6.8-7.1 | 7.3-7.7 | 7.0-7.2 |

최소화하기 위하여 알루미늄이 기관의 열팽창계수와 가까울수록 양호하다고 평가되는 바 이 세 종류의 기초유리들의 열팽창계수도 기관의 그것과 거의 일치하는 양호한 값이었다.

3. 2. 미세조직

후막 구리 도체는 질소분위기에서 소성하였을 때 우선 육안으로 관찰하여 밝은 금속 구리의 색상과 광택을 띠어야만 양호한 도체막이라고 할 수 있다. 선정된 유리들을 사용하여 소성한 Cu 후막 표면들을 육안으로 관찰한 결과 대부분 표면색상이 양호하였으며, 미세조직을 SEM으로 고나찰하였을 때 유리상이 구리입자들을 잘 적셔서 연속조직을 형성해주고 유리결합(glass-bonding) 형태를 이루었음을 확인할 수 있었으며 이들을 Fig. 3-Fig. 5에 보였다.

기초유리들의 경우 연화점이 낮을수록 즉 BS3 < BS2 < BS1의 순으로 치밀한 구리의 소결상태를 보이며 연화점이 높을수록 기공이 증가함을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 현상은 BS1-Base 유리의 경우 PbO가 78.1%나 되기 때문에 연화온도가 낮아 소성온도에서 구리입자들을 잘 적셔서 소결을 원만하게 한 것으로 추정되며, BS2-Base 및 BS3-Base 유리는 PbO 대신 붕산이 보강되고 알칼리 금속 및 알칼리 토금속산화물을 함유함으로써 연화점이 높기 때문으로 사료된다. 이들 두 기초유리중 BS2-Base 유리의 연화점이 낮고 이 유리로 만들어진 구리계 후막이 좀 더 치밀한 것은 Li₂O의 작용이 큰 것으로 추정된다.

각 기초유리에 CdO 또는 Cu₂O를 첨가한 경우의 표면들을 관찰해 보면 기공이 적어지고 기초유리때보다 구리 입자가 성장하였음을 관찰할 수 있다. 이는 이들 첨가된 산화물들에 의하여 유리의 연화점이 미소하나마 낮아지고 구리 입자의 성장에 기여하는 것으로 사료된다. 첨가체에 의한 미세조직의 변화는 BS

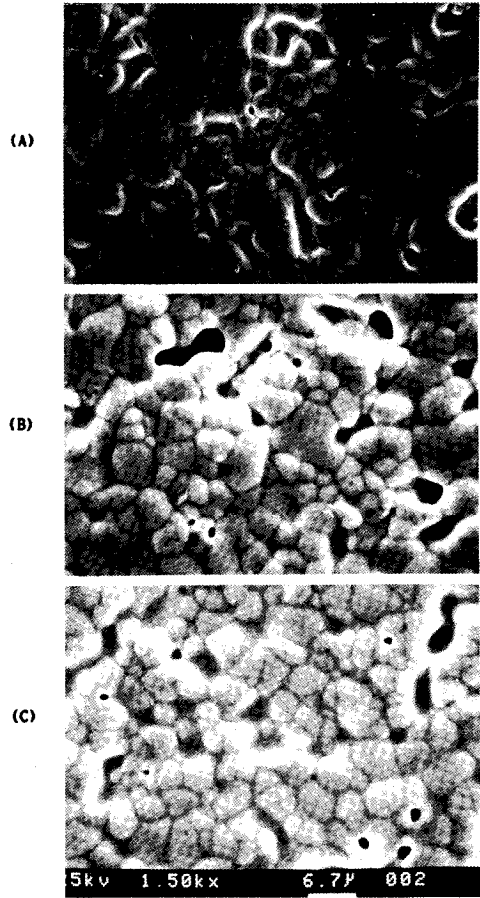


Fig. 3. SEM micrographs of BS1 glass based copper conductor surfaces.

(A) BS1-Base, (B) BS1-CD, (C) BS3-CU

1계 및 BS2계는 비슷하나 BS3계는 비교적 미미한 것으로 나타났다.

3. 3. 쉬트-저항

아홉 종류의 유리들을 사용하여 만들어진 구리 후막도체 페이스트들을 소성하여 형성한 도체막들에 대하여 상온에서 측정된 쉬트-저항값(sheet resistance)을 Fig. 6에 나타내었다. 구리 후막도체의 이론적 쉬트 저항치는 막의 두께를 20 μm로 환산할 때 0.85 m.ohm/square 이어야 한다. 그러나 시중에 판매되는

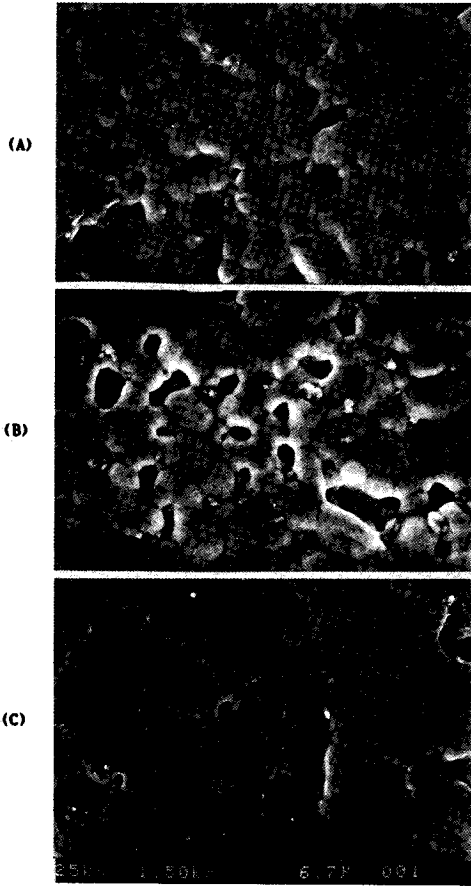


Fig. 4. SEM micrographs of BS2 glass based copper conductor surfaces.
 (A) BS2-Base, (B) BS2-CD, (C) BS2-CU

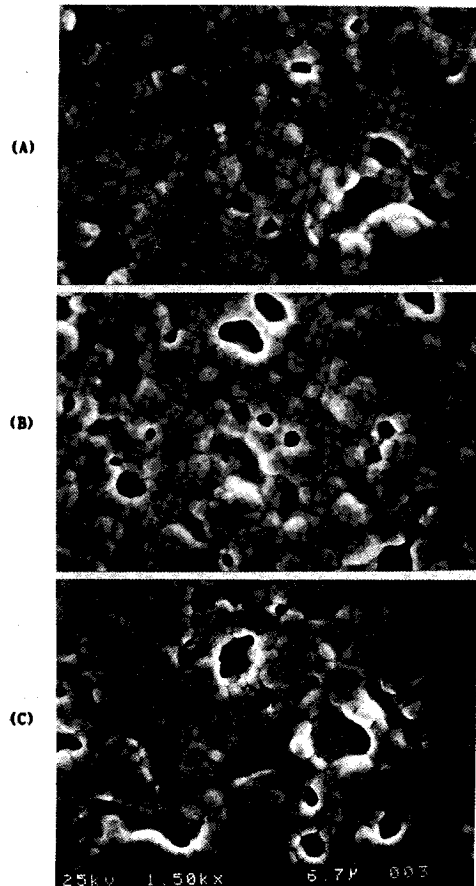


Fig. 5. SEM micrographs of BS3 glass based copper conductor surfaces.
 (A) BS3-Base, (B) BS3-CD, (C) BS3-CU

양질의 구리 도체막의 경우 대체로 이 이론치의 1.5-2.5 배 정도이다. 이와 같은 점을 고려할 때 20 μ m 두께로 환산된 쉬트저항치 (normalized sheet resistance) 로 나타낸 Fig. 6의 결과는 대체로 양호한 범위에 든다고 생각된다.

기초유리에 산화물이 첨가된 유리의 경우 그들로부터 만들어진 도체막들의 쉬트 저항값은 기초유리때 보다 증가하였다. 이 결과는 Fig. 3-6의 미세조직을 비교하여 관찰해 볼 때 CdO 나 Cu₂O 가 첨가된 경우 기공율이 증가하여 도전통로가 감소되었기 때문으로 추정된다.

3. 4. 납땜성 및 땜납 침식 저항

납땜성은 후막 하이브리드 마이크로회로용 도체에 있어서 매우 중요한 특성중의 하나이다. 특히 최근의 전자기술은 부품의 표면실장기술 (surface mount technology) 이 주축을 이루고 있기 때문에 땜납의 적심 (solder wetting) 이 우수하고 땜납침식저항 (solder leach resistance) 이 크며 부착력이 강한 도체막을 요구하고 있다 [17].

납땜 작업시 도체막이 땜납에 용해된다면 기계적으로나 전기적으로 불량인 요인이 될 수 있으므로 가능한 많은 횟수의 납땜을 반복할 수 있는 재료가

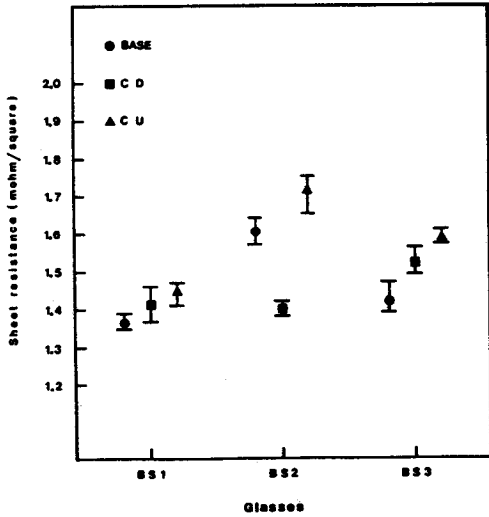


Fig. 6. Normalized sheet resistance of copper conductors.

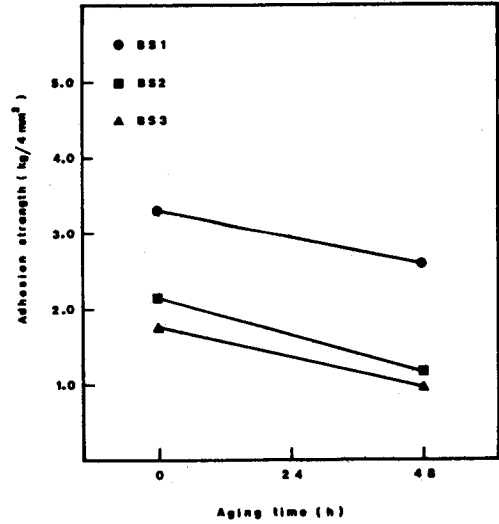


Fig. 7. Initial and aged adhesion strengths of copper conductors made from different base glasses.

Table 6. Solder acceptance of Cu conductors (Unit : %)

| Base Glass / Additive | BS1 | BS2 | BS3 |
|-----------------------|-----|-----|-----|
| BASE | 100 | 100 | 100 |
| Cu ₂ O | 100 | 100 | 100 |
| CdO | 100 | 100 | 100 |

유용하다. 구리 도체막의 납땜성은 230 °C로 유지된 납납 포트에서 1회 시험하였을 때 Table 6에 나타난 바와 같은 결과를 얻었다.

구리 도체막의 납땜성은 CdO 및 Cu₂O의 첨가에도 거의 영향을 받지 않고 대부분 양호하며 연봉규산 (lead borosilicate) 계 유리보다 무연 봉규산 (leadless borosilicate) 계 유리가 약간 더 우수하였다. 또한 위와 동일한 납납을 사용하여 역시 230 °C에서 측정된 납납침식저항은 매 회당 5 초씩 10 번을 시험하였을 때 모든 시료에 대해 전혀 침식되지 않았으므로 매우 양호하였다. 구리계 후막의 경우 유리의 조성이 다르더라도 구리가 가지고 있는 본래의 높은 납납침식 저항 특성에 영향을 주지못한다는 것을 알 수 있었다.

3. 5. 부착강도

알루미늄 기판에 대한 도체막의 부착력은 소성과정에서 유리나 플럭스와 같은 무기질 결합체 (inorganic binder) 의 기판으로의 확산과 금속분말의 화학적 상호작용에 의한 결과이다. 또한 부착력은 금속-유리 계면의 미세조직의 발달에 의해 형성된다.

구리 도체막에 있어서 유리는 초기 부착력과 노화후 부착력에 많은 영향을 미치며 유리의 낮은 연화점, 낮은 점성, 낮은 표면장력과 높은 밀도가 양호한 부착력을 얻는 데 중요한 요소이다. 사용된 기초유리들의 초기 부착력을 Fig. 7에 나타내었다. 각 유리의 성분에 따라 차이가 있으나 연봉규산계 유리인 BS1-BASE의 경우가 다른 봉규산계 유리들 보다 양호한 초기 부착력을 지닌다. 이는 미세조직 관찰결과로 볼 때 Fig. 3에서 확인할 수 있는 바와 같이 구리의 입자성장 (grain growth) 이 가장 잘 되었고 소결이 원만히 잘 이루어져 기공이 적기 때문인 것으로 사료된다.

첨가제를 가한 경우의 부착력은 기초유리 때 보다 증가되었으며 노화후의 부착력도 향상되었다. Fig. 8-10에 각종 유리들을 사용했을 때의 초기 부착강도와 노화후의 부착강도를 나타내었다. BS1계 유리로 만들어진 도체막은 초기 및 노화후의 부착강도가

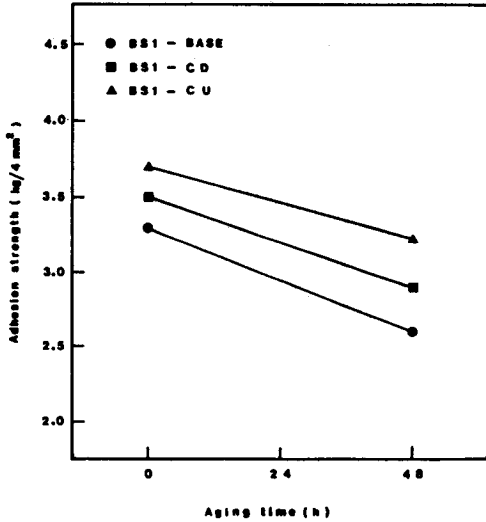


Fig. 8. Initial and aged adhesion strengths of BS1 glass based copper conductors.

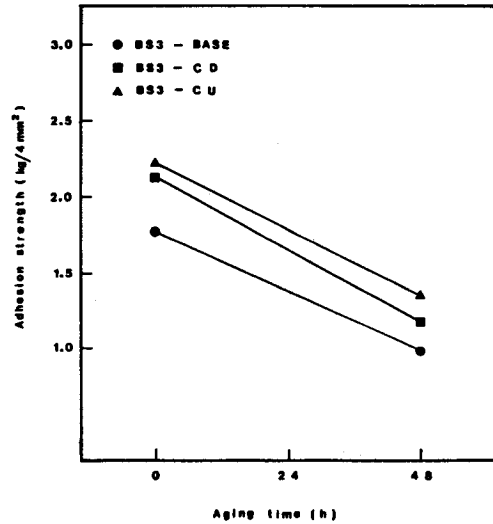


Fig. 10. Initial and aged adhesion strengths of BS3 glass based copper conductors.

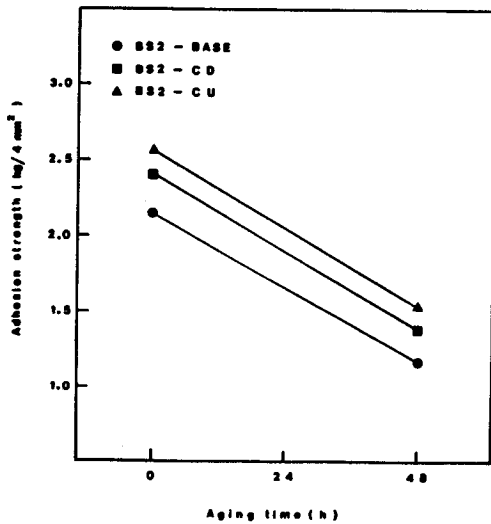


Fig. 9. Initial and aged adhesion strengths of BS2 glass based copper conductors.

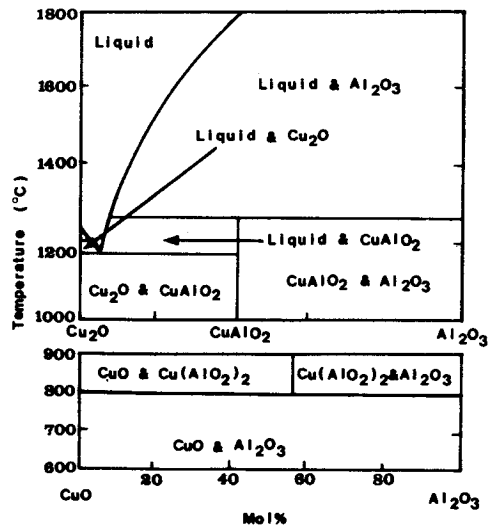


Fig. 11. Phase diagram of $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ systems.

상당히 양호함을 확인할 수 있으나, BS2 계 및 BS3 계 유리로 만들어진 도체막들은 초기 부착강도는 양호한 편이라도 노화후의 부착강도는 낮은 편이었다. 일반적으로 하이브리드 마이크로 회로용 후막도체의

부착강도는 2 kg/4 mm^2 이상인 경우 양호하다고 간주하는 점으로 비추어 볼 때 BS2 계 및 BS3 계 도체막들은 첨가제에 의하여 기초유리만의 경우보다는 많이 향상이 되었어도 노화후의 강도가 확실히 낮다고

생각된다.

본 연구에서 사용한 2 종류의 첨가제는 대체로 부착력을 증가시켰는데 Cu_2O 의 효과가 더 컸고 CdO 도 부착력을 향상시켰다. 부착력이 증가되기 위해서는 막과 기판간에 물리적 또는 화학적 접근이 이루어져야 한다. Cu_2O 를 첨가할 때 부착강도가 증가하는 것은 Cu_2O 와 기판인 Al_2O_3 와의 고온 상평형관계에서 고찰해 볼 수 있다. 이 두 산화물의 상평형도를 Fig. 11에 나타내었다. 이 상평형도와 관련하여 관찰해 볼 때 구리 도체막의 소성온도인 900°C 부근에서 $\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 spinel 결정상이 막과 기판의 계면에 형성되어 바탕의 유리 결합 (glass bonding) 계에 화학결합을 추가하므로써 소위 혼합결합 (mixed bonding) 계를 이루어 부착강도를 증가시켰으리라고 추정할 수 있다. CdO 를 첨가했을 때 부착강도가 증가하는 것은 $\text{CdO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel은 좀 더 높은 온도에서 형성되므로 Cu_2O 와 동일하다고 추정할 수는 없으나 미약하나마 유사한 화학적 접근에 의해 향상되었으리라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 양호한 후막 구리도체용 유리를 얻기 위하여 3종의 기초유리와 이들 기초유리에 Cu_2O 및 CdO 를 첨가한 9종의 유리를 제조하여 이들의 미세조직을 관찰하고, 슈트 저항, 납땀성, 땀납침식저항, 부착력 등에 대한 실험을 수행하고 그 결과를 고찰한 바 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 미세조직의 관찰 결과 연화점이 낮은 연봉규산유리계 후막이 가장 치밀하고 원만한 구조를 이루었으며 연화점이 약간 높은 무연 봉규산계 유리들은 기공이 많고 덜 치밀하였다.
2. 전기적 특성으로써 슈트 저항은 모든 유리계의 후막들이 다 양호한 범위에 들었다.
3. 납땀성과 땀납침식저항은 모든 시료들이 다 우수하여 후막 구리도체의 경우 유리의 조성에 크게 영향 받지 않는 것으로 보였다.
4. 초기 부착력은 모든 후막들이 거의 다 유용한 범위에 들었으나 노화후의 부착력은 연봉규산 유리계 후막만이 양호한 범위에 들었다. 특히 실험한 9종의 유리중 Cu_2O 가 첨가된 연봉규산계 유리가 후막 구리도체용으로서 가장 양호하였다.

감사의 말

(* 본 연구는 과학재단의 1990년도 신소재 박막 가공 및 결정성장 연구센터 지원비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.)

참 고 문 헌

1. D. W. Harmer, "Thick Film Hybrid Microcircuit Technology", pp. 15-18, Wiley interscience, 1972.
2. C. S. McCandlish and A. L. Dow, "Outlook for Thick Film Hybrid for 1985-90", Ceramic Bulletin, 64(4), 547(1985).
3. C. A. Harper, "Handbook of Thick Film Hybrid Microelectronics", pp. 1-3 ~ 1-6 McGraw-Hill, 1974.
4. C. R. S. Needs, "Base Metal Thick Film Materials, A Review of Their Technology and Application", IMC 1982 Proceeding, Tokyo (1982).
5. D. E. Pitkanen et al., "Status of copper Thick film hybrid", Solid State Technology 23(10), 141(1980).
6. R. W. Vest, "Material Science of Thick Film Technology", Ceramic Bulletin, 65(4), 632(1986).
7. R. W. Vest, "Adhesion and Densification Studies of Oxide-Free Copper Conductors", ISHM Proc. 873-880, Atlanta(1986).
8. C. R. S. Need et al., "Copper Materials System for Microcircuitry", A Status Report, ISHM Proc., 24-26, Tokyo (1982).
9. Riemer et al., "The Nitrogen Furnace in Large-Volume Thick-Film Production", ISHM Proc., 568-573 (1985).
10. V. D. Siuta, U. S. Patent 4,521,329. (1985).
11. R. J. Bacher and V. D. Siuta, "Firing Process-related Failure Mechanisms in Thick Film Copper Multilayers", ECC Proc., 471-480, Seattle (1986).
12. J. Steinberg et al., "Nitrogen Fireable Hybrid Thick Film Inks", ISHM Proc. 392-397, Seattle (1988).
13. C. Y. Kuo, "Adhesion of Thick Film Copper Con-

- ductors", ISHM Proc. 70-78 (1981).
14. T. Inokuma, "Base Metal Actively Used for Conductive paste for Hybrid ICs.", J. E. E., 40-43, April (1986).
 15. 이 준, 등, "Hybrid 용 Thick Film Copper Conductor의 특성 및 활용에 관한 연구", 한국전자통신연구소 연구보고서 (1986).
 16. 이 준 등, "Thick Film Copper Conductor를 이용한 Car Audio 용 Noise Canceller의 개발에 관한 연구", 한국전자통신연구소 연구보고서 (1988).
 17. J. D. Grier, "A Copper Thick Film Metallization Paste", ISHM Proc. (1978).