

저온소결 세라믹기판용 Cordierite계 결정화유리의
합성 및 특성조사에 관한 연구;
(IV) Sol-Gel법으로 코팅한 Cu분말을 이용한 Metallizing

김병호 · 문성훈 · 이근현 · 임대순

고려대학교 재료공학과

(1993년 12월 15일 접수)

Synthesis and Characterization of Cordierite
Glass-Ceramics for Low Firing Temperature Substrate;
(IV) Metallizing by Using Cu Powder Coated by Sol-Gel Method

Byong Ho Kim, Sung Hoon Moon, Keun Heon Lee and Dae Soon Lim

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University

(Received December 15, 1993)

요 약

Cu와 cordierite계 유리 green sheet를 동시소성하여 Cu배선 저온소결기판을 제조하였다. Sol-Gel법으로 붕규산계 gel을 코팅한 Cu분말로 페이스트를 제조하여 코팅된 gel이 페이스트에서 동시소성중 유리 frit로 작용하도록 하였다. 평균입자 크기가 0.596 μm 인 Cu분말에 최종유리의 이론적인 무게분율이 Cu에 대해 2.5, 5, 10 및 15%가 되도록 알콕사이드의 농도를 조절하여 코팅한 분말의 평균입자크기는 0.629~0.674 μm 로 알콕사이드의 농도가 높아짐에 따라 증가하였으나 일정 농도 이상에서는 더이상의 증가가 없었다. 코팅층의 무게분율은 2.11~5.37%이었다. 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 H_2/N_2 분위기에서 동시소성하여 제조한 Cu배선 저온소결기판에서 배선의 면저항은 13~43 $\text{m}\Omega/\square$, 접합강도는 1.0~2.1 kgf/mm^2 의 특성을 나타내었으며, SEM 관찰결과 Cu분말에 코팅된 gel은 유리 frit로서 우수한 역할을 하였다.

ABSTRACT

Cu-metallized low firing temperature substrates were synthesized by cofiring green sheet of cordierite-based glass with Cu. By Sol-Gel method, Cu powder was coated with borosilicate gel which should act as a glass frit in Cu paste during cofiring. Theoretical weight ratios of Glass/Cu were controlled to be 2.5, 5, 10 and 15% by varying alkoxide concentrations. Average particle size of coated Cu was 0.629~0.674 μm in comparison to that of as-received Cu(0.596 μm), which increased with alkoxide concentration but did not increase above certain concentration. The weight ratios of coated layer were 2.11~5.37%. The properties of Cu-metallized low firing temperature substrate, cofired at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 1h under H_2/N_2 atmosphere, were as follows; sheet resistance was 13~43 $\text{m}\Omega/\square$, adhesion strength was 1.0~2.1 kgf/mm^2 . From the observations of SEM photographs, the gel coated on Cu performed excellently as a glass frit.

1. 서 론

최근 유전상수가 5정도로 매우 낮으면서 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 소결이 가능한 저온소결기판에 전기저항이 작고 융점이 낮은 Cu를 동시소성하여 Cu배선저온소결기판(Cu-metallized low firing temperature substrate)을 제

조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻³⁾. Cu를 배선으로 사용할 경우 Cu의 전기저항이 매우 낮기 때문에 회로의 고속화, 고집적화, 저손실화 및 전자기기의 저코스트화를 이룰 수 있다^{1,2)}.

기판위에 배선도체를 형성시키는 일반적인 방법(metallizing)은 후막기술(thick film technology)로서 도체분

말, 유리 frit 및 스크린프린팅조제로 구성되는 도체 페이스트를 세라믹기판위에 스크린프린트한 후 소정온도에서 소성하는 것이다. 소성중에 유리 frit가 연화점에 도달하면 기판을 적시게 되고(wetting) 도체 구조속으로 침투하면서, 기판과 도체의 계면에 유리기둥(pillar)구조가 형성되므로써 화학적 결합과 더불어 기계적 맞물림을 제공하여 강한 접합을 이루게 된다¹⁻³⁾.

형성된 배선의 특성은 소성조건 및 도체 페이스트의 특성에 의해 크게 영향을 받는다. 도체 페이스트의 특성은 유리 frit의 조성, 첨가량, 분산성 등에 의해 결정된다. 유리 frit는 연화온도가 낮고, 젖음성이 좋아야 하기 때문에 PbO, Bi₂O₃, 알칼리산화물 등을 포함하는 조성이 사용되어 왔으나 PbO, Bi₂O₃는 소성중 환원되어 접합성을 저하시키며¹⁻⁴⁾ 알칼리이온은 이동성이 크기 때문에 최근에는 사용되지 않는 경향이 있다^{4,5)}. 페이스트중에 유리 frit의 양이 과다하면 접합성은 증가하지만 배선의 저항을 높이며, 너무 적으면 접합성이 낮으므로 적절히 조절하여야 한다⁶⁾. 또한 유리 frit가 페이스트에 균일하게 분산되지 않으면 소성후 Cu의 분포가 고르지 않으며 치밀성도 낮아져 배선의 저항을 높이게 된다.

본 연구실에서는 CeO₂를 flux로 첨가하여 유전상수가 낮고 900°C에서 소결할 수 있는 저온소결기판용 코디어라이트계 결정화유리를 제조하여 tape casting으로 기판을 제조한 바 있다⁷⁻⁹⁾.

본 연구의 목적은 Cu와 cordierite계 유리 green sheet를 동시소성하여 Cu와 기판간의 접합성이 우수하고 Cu배선의 면저항이 매우 낮은 Cu배선 저온소결기판을 제조하는데 있다. 유리 frit 조성중에 PbO, Bi₂O₃ 및 알칼리산화물을 배제하면서 젖음성을 높이고, 유리 frit의 분산성을 향상시켜 소성후 배선내에 Cu의 분산성 및 치밀성을 증진시키기 위하여 Cu분말에 Sol-Gel법으로 붕규산계 gel을 코팅하여 코팅된 gel이 frit로서 작용하도록 하였다. Gel이 코팅된 Cu분말로 페이스트를 제조하여 green sheet⁹⁾에 스크린 프린트한 후 동시소성하여 메탈라이징하였다.

2. 실험방법

본 연구의 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.1. Sol-Gel법에 의한 Cu분말 코팅 및 특성조사

2.1.1 Cu분말 코팅

본 실험에서 사용한 Cu분말은 입도가 매우 작고 (<1 μm) 대기중에 직접 노출될 경우 상온에서도 산화될 수

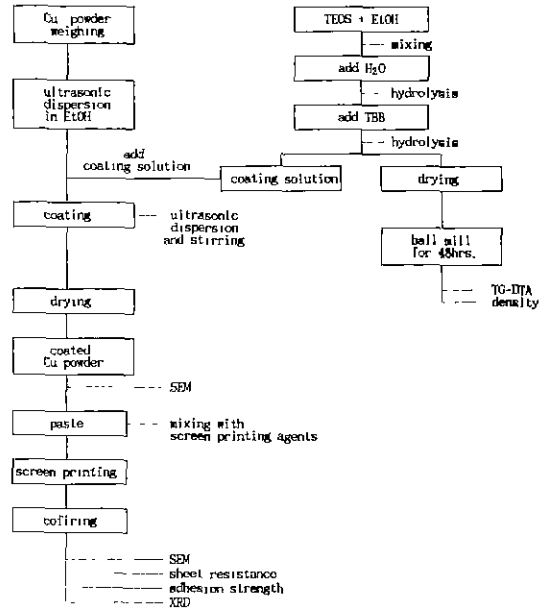


Fig. 1. Flowchart for copper powder coating and cofiring.

있으므로^{4,10)} glove box 내에서 평량하였다. Glove box는 로터리 펌프로 배기시킨 후 Ar가스를 주입하는 과정을 2번 반복하여 Ar분위기를 만든 후 사용하였다. 평량된 Cu분말은 에틸 알콜이 담긴 비이커로 옮겨 PVC레옰으로 봉하였다. 에틸알콜에 분산된 Cu분말은 코팅용액을 첨가하기 전에 10분간 초음파로 분산시켜 응집체를 제거하고자 하였다.

붕규산계 sol을 제조하기 위하여 사용한 알록사이드는 TEOS(tetraethyl orthosilicate)와 TBB(tributyl borate)이며 용매로는 에틸 알콜을 사용하였다. TEOS는 알록사이드중에서 가수분해 속도가 느린¹¹⁾ 반면 TBB는 가수분해 속도가 빠르므로 TEOS와 에틸알콜을 섞어 15분간 magnetic stirrer로 혼합하여 혼합용액을 제조한 후 증류수를 첨가하여 30분간 1차 가수분해시켰다. 이 용액에 다시 TBB를 첨가한 후 30분간 2차 가수분해시켜 코팅용액으로 사용하였다¹¹⁻¹³⁾.

코팅용액을 Cu분산액에 첨가하여 코팅하였다. 코팅과정중에 응집을 방지하고 코팅액을 균일하게 하기 위하여 초음파분산과 교반을 동시에 실시하였다. 코팅이 끝난 Cu분말은 침전시킨 후 코팅용액과 분리시켜 60°C로 유지된 hot plate 위에서 건조시켰다.

코팅용액의 조성은 열처리 공정을 거쳐 유리로 전환되었을 때 SiO₂ : B₂O₃ 비율이 mol%로 60 : 40이 되도록 하였다. 코팅조건은 합성된 gel이 유리로 되었을 때의

무게비율이 Cu분말에 대해(이후 Glass/Cu비라 함) 각각 2.5, 5, 10 및 15 wt%가 되도록 알콕사이드의 양을 조절하였으며 코팅시간은 3시간으로 하였다.

코팅용액을 제조할 때 첨가되는 촉매가 코팅특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 촉매를 사용하지 않은 코팅용액과 산성촉매로 HCl을, 염기성촉매로 NH₄OH를 첨가한 코팅용액을 사용하여 코팅한 후 각종 특성을 조사하였다. 코팅된 분말을 주사전자현미경(ISI Inc., SX-40)으로 관찰한 후 ASTM E-20-68방법으로 평균입경을 측정하였다. 또한 X-선 회절분석계(RIGAKU, Model No. D/Max-2A)로 결정상을 동정하였다. 측정조건은 회절각(2 θ)이 10~80°, CuK α , 30 kV, 10 mA, scan speed 4°/min, 2000~10000 cps로 하였다.

2.1.2. Gel의 특성 조사

Gel의 특성을 조사하기 위해 코팅용액과 같은 조성으로 bulk gel을 제조하였다. 제조공정은 코팅용액 제조 방법과 동일하게 하였으며 gel을 제조한 후 90°C로 유지된 오븐에서 18시간 동안 건조하였다.

제조한 bulk gel을 대리석 유달에서 분쇄한 후 100/200 mesh의 분말을 취해 He가스를 사용하는 Gas Pycnometer(QUANTACHROM, Multipycnometer)로 진밀도를 측정하였다. 또한 48시간 동안 불밀링으로 분쇄하여 얻은 분말을 열처리한 후 X-선 회절분석하였다.

2.2. 페이스트 제조

코팅된 Cu분말과 스크린프린팅조제로 α -terpineol과 methyl cellulose를 혼합하여 Cu페이스트를 제조하였다. α -terpineol과 methyl cellulose의 함량은 Cu페이스트에 대해 각각 48.5, 0.03 wt%로 고정하였다.

2.3. 동시소성 및 배선의 특성조사

제조한 페이스트를 스테인레스 스틸 스크린(325 mesh)으로 cordierite계 유리 green sheet에 스크린프린팅하여 N₂ 및 H₂/N₂ 분위기(10% H₂)로 900°C에서 1시간 동안 동시소성하였다. N₂ 및 H₂/N₂ 분위기에서 형성된 배선의 결정상을 동정하였으며 제조된 Cu배선의 전기저항을 multimeter(FLUKE, digital multimeter, 8505A)로 측정하여 면저항(sheet resistance)을 계산하였다.

동시소성후 4×4 mm의 Cu배선이 형성되어있는 시편을 250°C에서 용해된 Pb/Sn 솔더(60 wt% Sn)에 10초 동안 dipping하여 soldering하였다. 여기에 steel wire(ϕ 1 mm)를 연결하여 상온에서 16시간 aging한 후 만능시험기(SHIMADZU, AGS-1000D)로 인장강도를 측정하였다. 접합강도는 단위면적당 최고인장강도로 계산하였으

며 crosshead speed는 10 mm/min, load cell은 100 kg 이었다. 또한 배선의 단면과 표면의 미세구조를 주사전자현미경(ISI Inc., SX-40)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cu분말 코팅

3.1.1. 촉매첨가의 영향

Cu분말 코팅시 코팅용액에 촉매의 사용여부를 결정하기 위하여 산성촉매로 HCl, 염기성촉매로 NH₄OH를 첨가하여 3시간 동안 코팅한 후 SEM으로 관찰하였다(Fig. 2). NH₄OH를 첨가한 경우 Cu분말표면에 미세한 gel입자가 형성되어 있는 것이 관찰되었고 HCl 촉매의 경우 Cu분말에 코팅되지 않은 gel입자가 크게 응집되어 있었다. 그러나 촉매를 사용하지 않은 경우 코팅이 균일하게 형성된 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 일반적으로 산성촉매를 첨가했을 경우 bulk gel이 형성되며 염기성 촉매를 사용하여 만들어진 sol입자는 서로 응집하여 응집이 방해를 받아 결과적으로 colloidal gel이 형성된다는 이론¹²⁾과 일치하는 것이다. 첨가된 촉매는 가수분해 및 축합반응을 촉진하여^{11,12)} Cu분말에 코팅이 되기 전에 gel이 형성되기 때문에 코팅성이 저하된다고 생각된다.

코팅된 Cu분말을 X-선 회절분석한 결과 NH₄OH를 촉매로 사용했을 때는 Cu외에 CuO가 생성되었고 HCl 촉매의 경우 Cu와 반응하여 생긴 CuCl₂·2H₂O가 주성분으로 나타나 Cu가 촉매와 반응한다는 것을 알 수 있다(Fig. 3). 그러나 촉매를 사용하지 않은 경우 Cu만이 존재하여 화학적으로 안정하였다.

이상의 결과 gel의 응집을 방지하면서 균일한 코팅층을 제조하고 Cu가 화학적으로 반응하지 않게 하기 위해서는 코팅용액에 촉매를 사용하지 않아야 한다는 것을 알 수 있다.

3.1.2. 코팅분말크기

Fig. 4는 Cu분말에 촉매를 사용하지 않은 코팅용액으로 Glass/Cu비를 2.5, 5, 10, 15%로 변화시키면서 3시간 동안 코팅한 후 SEM으로 관찰한 결과이다. 코팅된 Cu분말은 전체적으로 구형으로 균일하여 코팅상태가 매우 양호한 것을 알 수 있다. 그러나 Glass/Cu비가 15%인 경우 Cu분말이 gel에 의해 응집된 부분이 존재하였다.

코팅분말의 평균입자크기는 Glass/Cu비가 10%일 때까지는 증가하였으나 10%와 15%의 경우 큰 변화가 없었다(Fig. 5). Fig. 6은 5% 코팅분말의 입자크기분포를

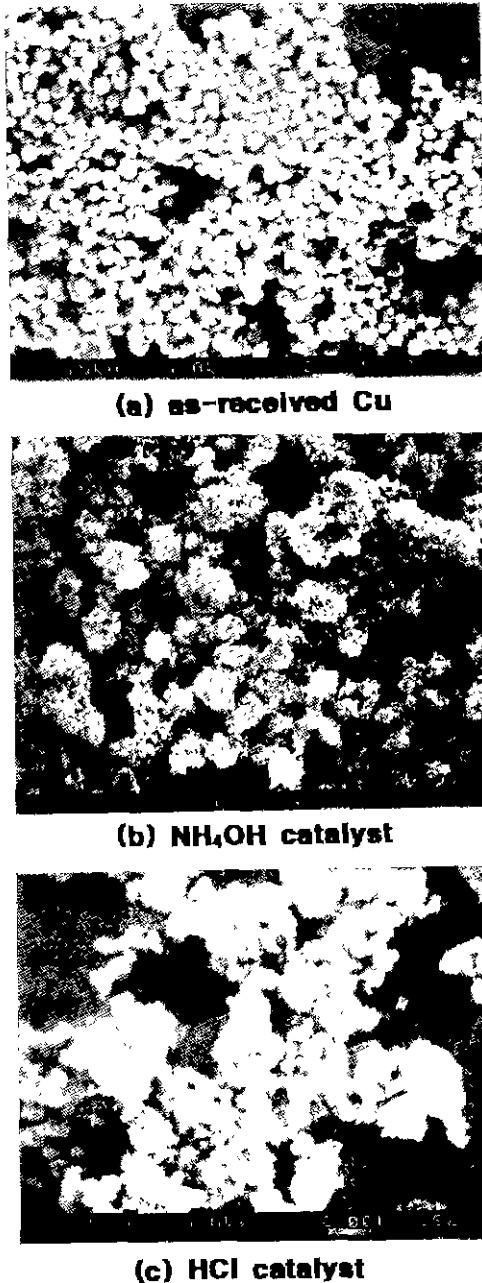


Fig. 2. SEM photographs of as-received Cu powder and coated Cu powder with basic or acid catalyst.

조사하기 위하여 돛수분포로 나타낸 것으로서 코팅분말의 곡선이 Cu의 입자크기분포곡선에 대해 우측으로 이동하여 gel이 Cu표면에 코팅된 것을 알 수 있었다. 또한 코팅분말의 입자크기분포도 균일하였다.

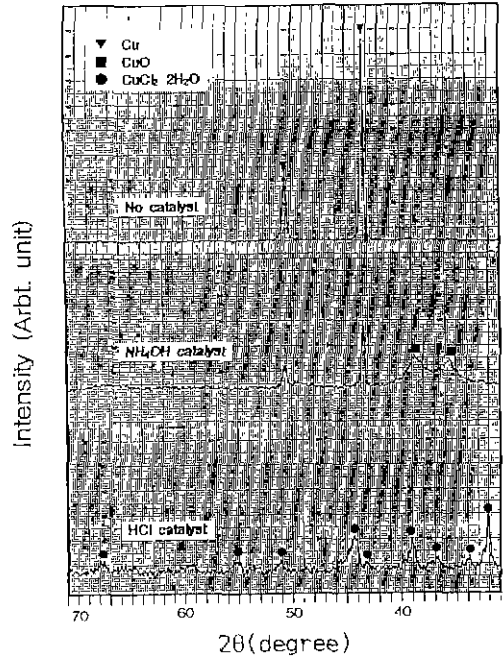


Fig. 3. XRD patterns of coated Cu powder with basic, acid and no catalyst.

Fig. 7은 측정된 코팅분말의 입자크기와 gel의 진밀도 (1.61 g/cm³)로 코팅분말에서 차지하는 코팅층의 무게분율을 계산한 값과, 코팅용액에서 생성될 수 있는 분극산계 gel이 모두 코팅되었다고 가정하고 계산한 이론무게분율의 값을 비교한 것이다. Glass/Cu비가 증가함에 따라 이론무게분율은 직선적으로 증가하지만 측정무게분율은 Glass/Cu비 증가에 따라 코팅층 형성량의 증가폭이 감소하였다. 특히 10%와 15%의 측정무게분율은 차이가 없었다. 따라서 Glass/Cu비 증가, 즉 코팅용액내 알록사이드의 농도 증가는 Glass/Cu비가 10%이상인 경우 코팅양에 큰 변화를 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Glass/Cu비가 증가하여도 Cu표면에 일정 한계량까지 코팅층이 형성된 후에는 코팅되는 속도가 감소하기 때문이라고 생각된다.

측정입자크기로 계산한 유리 frit의 Cu에 대한 실제 무게분율은 2.11~5.37%로 일반적으로 웨이트에서 유리 frit의 무게비율이 2~10%인데 비하면 작은 범위의 값이었다¹⁾. 그러나 Sol-Gel 코팅에 의해 제조한 gel은 Cu표면에 코팅되어 전체적으로 균일하게 분포되어 있으므로 적은 양으로도 충분히 frit의 역할을 할 것으로 생각된다.

3.1.3. Bulk gel의 특성

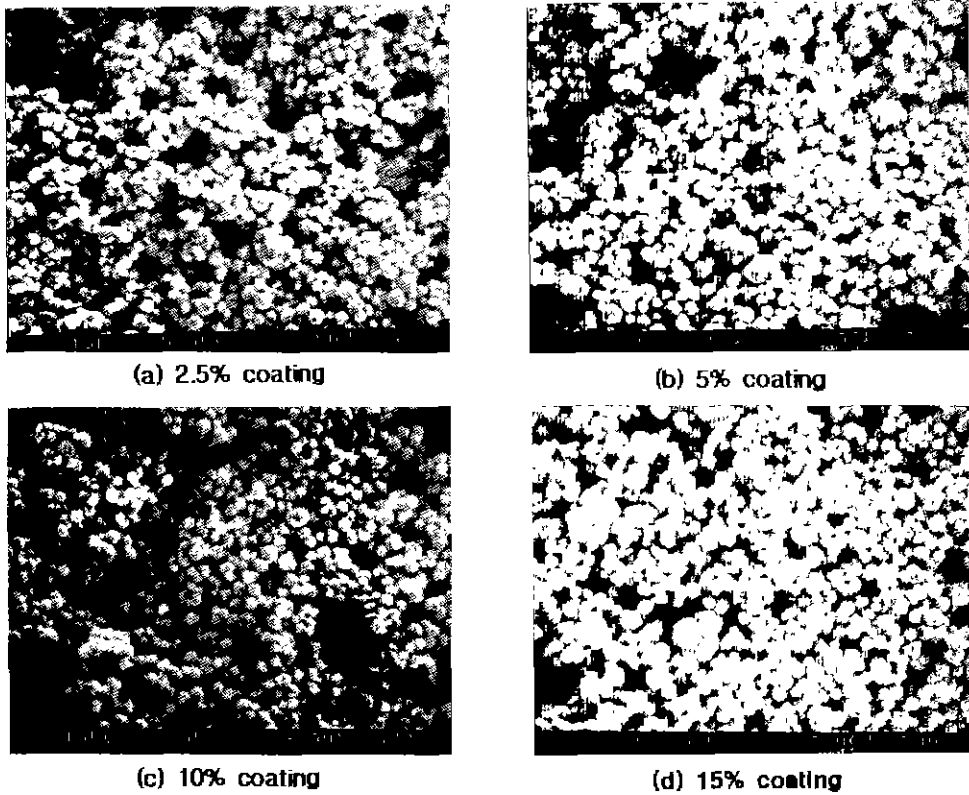


Fig. 4. SEM photographs of coated Cu powder with Glass/Cu ratio; coated for 3 h.

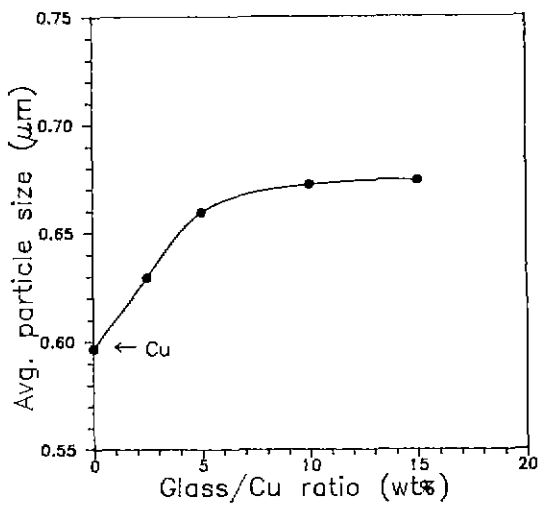


Fig. 5. Average particle size of coated Cu powder with Glass/Cu ratio; coated for 3 h.

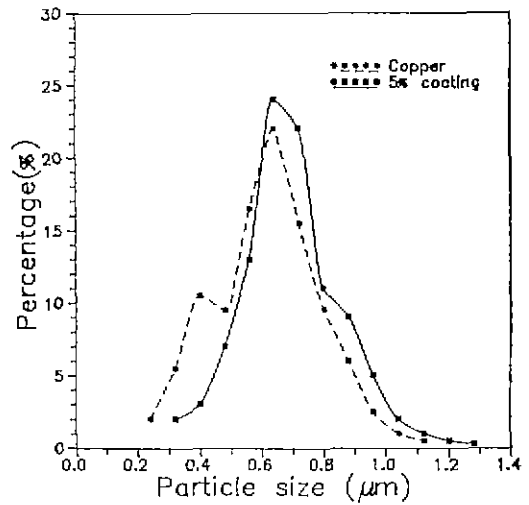


Fig. 6. Particle size distributions of as-received Cu powder and coated Cu powder; powder of 5% Glass/Cu ratio.

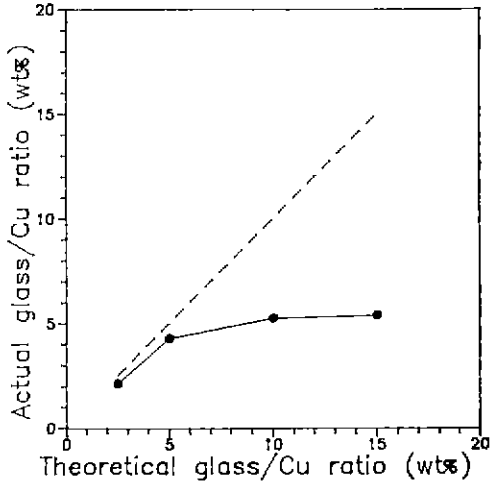


Fig. 7. Actual Glass/Cu ratio compared to theoretical Glass/Cu ratio.

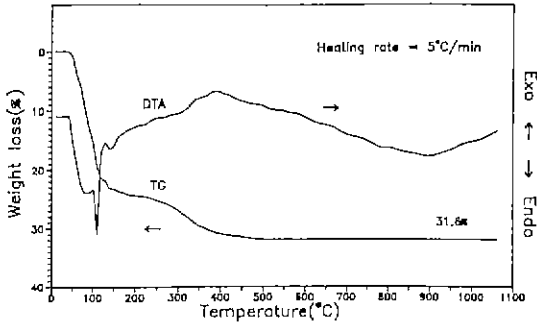


Fig. 8. TG-DTA curves of gel powder from coating solution with TEOS and TBB.

부분적으로 가수분해된 TEOS에 TBB를 첨가했을 때, 처음에는 흰색의 현탁액이 생성되었으나 60°C에서 2시간 교반한 후에는 투명한 용액으로 변화되었으며 건조 후에는 투명한 monolith의 gel이 형성되었다.

제조된 bulk gel을 대리석유발에서 100/200 mesh의 크기로 분쇄한 후 48시간 동안 불밀하여 얻은 분말을 열분석하였다(Fig. 8). TG곡선에서 130°C까지 발생하는 무게감량은 gel에 흡착되어 있는 잔류용매의 휘발과 수분의 증발 때문이며 130~400°C에서 발생하는 완전한 무게감소는 잔류유기물의 연소에 의한 것이라고 생각된다. 총무게감량은 31.6%이었다.

DTA곡선에서는 TG의 무게감량이 발생하는 온도에서 급격한 흡열피크와 완전한 발열피크가 발생하였으며 899°C에서 용융에 의한 흡열피크가 나타났다. 그러나 Gel-Glass 전이온도는 나타나지 않았다. 그것은 Gel-Glass

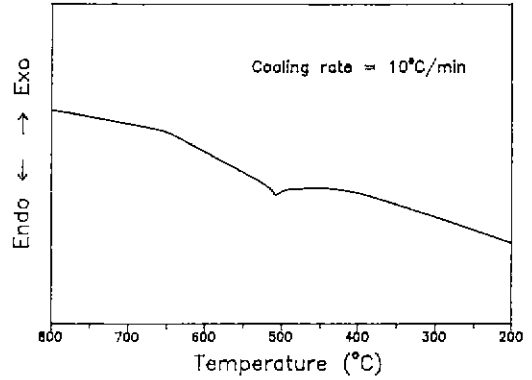


Fig. 9. DTA curve of the gel powder showing T_g on cooling.

전이이 특정온도에서 순간적으로 나타나지 않고 넓은 온도범위에 걸쳐 서서히 일어나기 때문이라고 생각된다. 그러나 냉각중에는 508°C에서 유리전이온도(T_g)로 판단되는 흡열피크가 발생하였다(Fig. 9).

측정된 유리전이온도와 용융온도를 이용하여 VFT (Vogel-Fulcher-Tammann)식¹⁴⁾에 의해 계산한 유리연화 온도(T_g)는 544°C이었다. 일반적으로 페이스트에 첨가되는 유리 frit의 T_g 는 500°C 정도가 적합하다고 알려져 있다¹⁵⁾. 그 이유는 Cu분말이 500°C를 전후로 소결이 시작되기 때문에 Cu가 소결되기 전에 유리 frit가 연화되어 Cu분말 사이를 침투(filtration)한 후 기판에 젖도록 하기 위한 것이다. 그러나 본 실험에서 사용한 Cu분말의 경우 분말표면에 Sol-Gel법에 의해 코팅이 되어 있어 유리가 연화되기 전에는 Cu의 소결을 방해할 것이므로 연화온도가 544°C 정도로 다소 높아도 문제가 되지 않는다고 생각된다. 한편 DTA곡선에서 결정화여부를 예측할 수 있는 고온부에서의 발열피크는 나타나지 않았다.

3.2. 동시소성

3.2.1. 소성분위기의 영향

상품화된 Cu페이스트는 일반적으로 900~1000°C의 온도와 1~10 ppm의 O_2 를 포함하는 N_2 분위기에서 소성하도록 되어 있다¹⁶⁾. 그러나 제조된 기판에 형성된 배선을 X-선 회절분석한 결과 N_2 분위기에서 동시소성한 경우(Fig. 10) 모두 Cu_2O 가 생성되었으며 Glass/Cu비가 2.5%와 5%인 경우 소량의 Cu가 나타났으나 Glass/Cu비가 증가할수록 감소하였다. 그러므로 본 연구에서 사용한 N_2 가스에는 Cu_2O 가 생성될 수 있는 10 ppm 이상의 O_2 를 함유하고 있다고 볼 수 있다. 따라서 debinding 과정에서 생성된 CuO 및 Cu_2O 를 Cu로 환원시키기

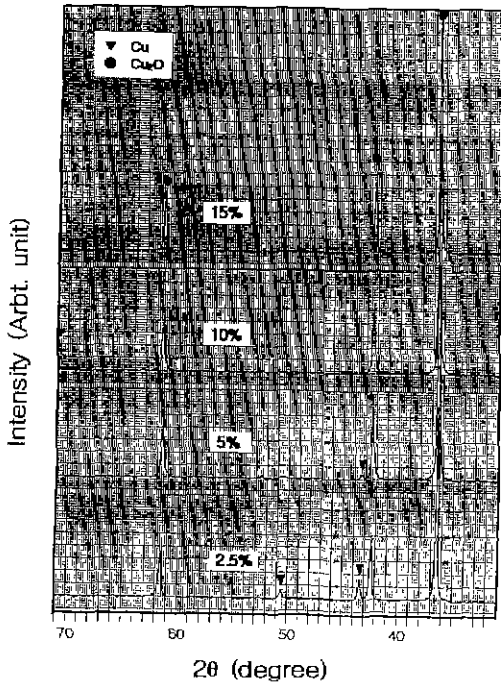


Fig. 10. XRD patterns of Cu metallization co-fired at 900°C for 1 h in N₂ atmosphere.

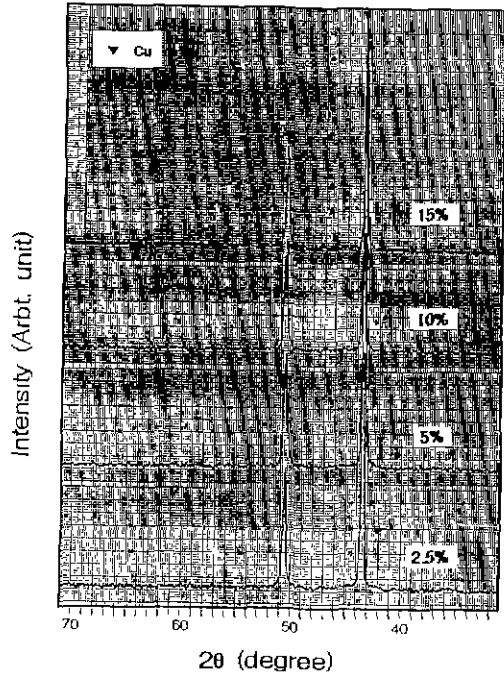


Fig. 11. XRD patterns of Cu metallization co-fired at 900°C for 1 h in H₂/N₂ atmosphere.

위해서 H₂/N₂ 분위기를 사용하였다. Fig. 11은 H₂/N₂ 분위기에서 동시소성한 배선의 XRD 패턴이다. 환원 분위기에 의해 Cu만의 회절피크를 보이고있다. 배선은 소결이 잘된 상태로 Cu특유의 색을 나타내었다. Glass/Cu비에 따른 회절피크강도의 차이는 없었다.

3.2.2. 배선의 특성

Fig. 12는 Glass/Cu비에 따른 면저항을 나타낸 것이다. 일반적으로 페이스트에서 유리 frit의 함량이 많을수록 면저항이 증가한다⁶⁾. 본 연구에서 동시소성후 15 μm 두께를 가지는 배선의 면저항을 측정한 결과 유리함량에 따라 면저항이 증가하는 경향을 보이고 있으나 Fig. 7에서 나타나듯이 Glass/Cu비가 10%와 15%일 경우 실제 무게분율의 차이가 거의 없어 면저항값이 오차범위내에서 일치함을 알 수 있다. 전체적으로 13~43 mΩ/□의 값을 나타내었고, 특히 Glass/Cu비가 2.5%일 경우 13~17 mΩ/□의 낮은 값이었다. 일반적인 귀금속합금 배선 도체는 조성과 두께에 따라 Ag/Pd의 경우 20~80 mΩ/□, Au/Pt의 경우 50~150 mΩ/□의 값¹⁵⁾을 가진다. 이와 비교하면 본 연구에서 제조한 Cu배선의 면저항이 낮으므로 전자기기의 고속화, 고밀도화를 이루는 유리한 조건을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

Cu배선과 기판의 접합강도는 Glass/Cu비에 따라 큰

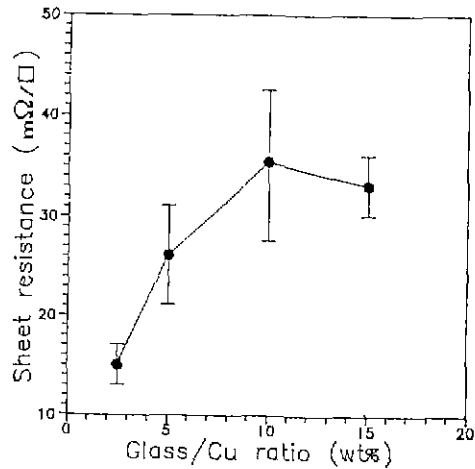


Fig. 12. Sheet resistance of Cu metallization with Glass/Cu ratio.

차이가 없었다(Fig. 13). 접합강도는 후막의 특성중 제한성있는 측정이 가장 어려운 성질이다¹⁶⁾. 각 문헌마다 그 측정방법에서 차이가 나며 시편제작의 공정에 따라 특성치가 달라지므로 직접적인 비교는 할 수가 없으나 일반적인 후막도체의 접합강도가 0.2~3.0 kgf/mm²의

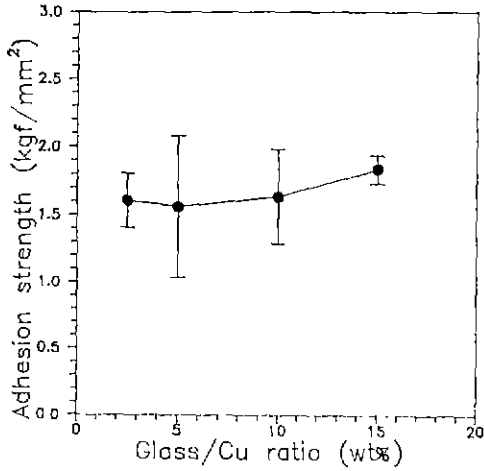


Fig. 13. Adhesion strength of Cu metallization with Glass/Cu ratio.

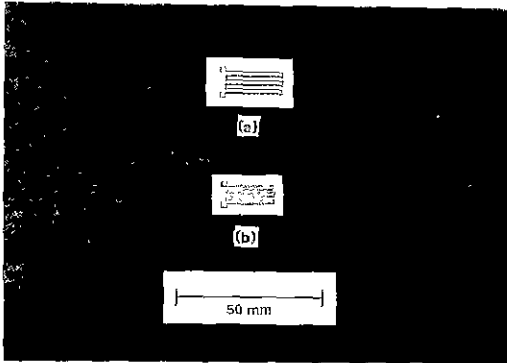


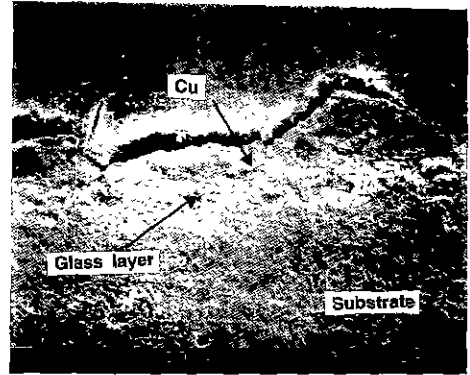
Fig. 14. Photograph of (a) Cu-printed green sheet and (b) Cu-metallized substrate after cofiring.

값¹⁷⁻²⁰⁾을 나타내므로 배선도체로 사용하는데 적합하다고 생각된다.

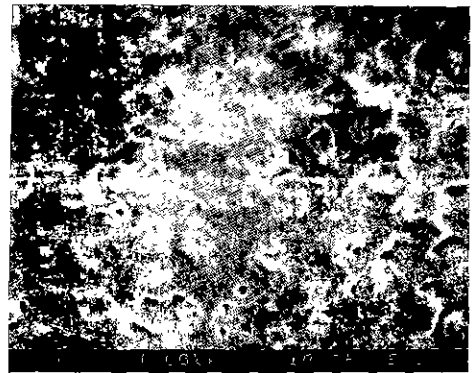
3.3. Cu배선저온소결기판

Fig. 14는 Cu 페이스트가 스크린 프린트되어 있는 green sheet와 동시소성후의 기판을 사진촬영한 것이다. Cu표면과 동시소성된 단면의 SEM 사진을 Fig. 15에 나타내었다. SEM 사진에서 Cu와 기판 사이에 유리층이 형성되어 있는 것이 관찰되며 Cu분말에 코팅된 gel이 동시소성중 유리 frit로서 잘 작용하였다는 것을 알 수 있다. 한편 Cu배선의 표면(Fig. 15(b))은 소결이 잘 되어 있어 치밀한 구조를 보이고 있다.

이상의 결과에서 Sol-Gel 코팅법으로 붕규산계 gel을 Cu분말에 코팅하여 제조한 페이스트와 cordierite계 유리 green sheet를 동시소성하여 면저항과 접합강도가 hyb-



(a) cross-section



(b) Cu surface

Fig. 15. SEM photographs of Cu-metallized substrate; (a) cross-section, (b) Cu surface.

rid circuit 및 multilayer package 등에 사용하기에 적합한 Cu배선 저온소결기판을 제조할 수 있었다.

4. 결 론

Cu 도체 페이스트 구성성분중 기판과의 접합 역활을 하는 유리 frit를 대체하고 분산성을 높이기 위해 Cu분말에 붕규산계의 gel을 Sol-Gel법으로 코팅하여 SEM 분석, 열처리 후 X-선 회절분석, 특성조사 및 미세구조 관찰을 한 결과는 다음과 같다.

1) 평균입자크기가 0.596 μm 인 Cu분말에 Glass/Cu비를 2.5, 5, 10, 15%로 변화시키면서 Sol-Gel법으로 코팅한 결과 코팅량은 2.11~5.37%이었으며, Glass/Cu비 증가에 따라 10%까지는 증가하였으나 그 이상에서는 큰 차이가 없었다.

2) N₂ 분위기로 900°C에서 1시간 동안 동시소성하면 배선은 Cu₂O의 형태로 존재하여 배선으로서 역활을 할

수 없었다. H_2/N_2 분위기(10% H_2)에서 동시 소성하면 Cu로 존재하였다.

3) 배선의 단면을 SEM으로 관찰한 결과 Cu와 기판 사이에 유리층이 형성되어 있어 Cu분말에 코팅된 붕규산계 gel이 유리 frit로서 잘 작용하였음을 알 수 있었다.

4) 형성된 배선의 특성은 면저항 $13\sim 43\text{ m}\Omega/\square$, 접합강도 $1.0\sim 2.1\text{ kgf/mm}^2$ 로 hybrid circuit 및 multilayer package 등에 사용하기에 적합한 Cu배선 저온소결기판을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1992)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. R.W. Vest, "Material Science of Thick Film Technology," *Ceram. Bull.*, **65**(4), 631-636 (1986).
2. R.R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramics Packaging in the 1990s," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 895-908 (1991).
3. J.R. Larry, R.M. Rosenberg and R.O. Uhler, "Thick-Film Technology: An Introduction to the Materials," *IEEE Trans. Compon. Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-3**(2), 211-225 (1980).
4. H.Z. Wu, R.W. Vest, G.M. Vest and C.S. Mau, "Adhesion and Densification Studies of Oxide-Free Copper Conductors," *Proc. Int. Symp. on Microelectronics*, 873-880 (1986).
5. A. Perecherla and R.C. Buchanan, "Copper Thick Film Adhesion on Glass Ceramic Substrate," pp.439-454 in *Ceramic Transactions*, Vol. 11, Ceramic Thin and Thick Films. Ed. by B.V. Hiremath, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1990.
6. C.Y. Kuo, "Thick Film Copper Conductor and Ruthenium-Based Resistor System for Resister Circuits," *Proc. Int. Symp. on Microelectronics*, 54-59 (1986).
7. 이근현, 김병호, 임대순, "저온소결 세라믹기판용 cordierite계 결정화 유리의 합성 및 특성평가에 관한 연구; (I) $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리분말의 결정화 및 수축거동," 한국요업학회지, **29**(6), 451-458 (1992).
8. 이근현, 김병호, 임대순, 정재현, "저온소결 세라믹기판용 cordierite계 결정화 유리의 합성 및 특성평가에 관한 연구; (II) CeO_2 를 첨가한 Cordierite 결정화 유리의 특성," 한국요업학회지, **29**(10), 827-835 (1992).
9. 김병호, 문성훈, 이근현, 임대순, "저온소결 세라믹기판용 cordierite계 결정화 유리의 합성 및 특성평가에 관한 연구; (III) Tape casting에 의한 기판 제조," 한국요업학회지, **30**(10), 845-851 (1993).
10. J. Crane and J. Winter, "Copper: Properties and Alloying," pp. 848-855 in *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, Ed. by M.B. Bever, Pergamon press Ltd., Oxford, Sydney and Frankfurt, 1986.
11. I.M. Thomas, "Multicomponent Glasses from the Sol-Gel Process," pp. 2-15 in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*. Ed. by L.C. Klein, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A., 1988.
12. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing," pp. 223-226, Academic Press, Inc., 1990.
13. M. Nogami and Y. Moriya, "Glass Formation of the $SiO_2-B_2O_3$ System by the Gel Process from Metal Alkoxide." *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 59-366 (1982).
14. 이정훈 역, 유리공학, pp. 44-70, 만도출판사, 1989.
15. R.E. Cote and R.J. Bouchard, "Thick-Film Technology," pp. 307-370 in *Electronic Ceramics*. Ed. by L.M. Levinson, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988.
16. W.T. Hicks, "Conductor Materials, Processing and Controls," pp. 5/1-5/36 in *Handbook of Thick Film Technology*, McGraw Hill, Inc., 1977.
17. F. Rotman, D. Navarro, S. Mellul, M. Miyasaka and J.L. Aucouturier, "Microstructure and Properties of Copper Thick-Films Fired Under Nitrogen Atmosphere Doped with Gaseous Oxidizers," *IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-89** Japan IEMT Symposium, 255-258 (1989).
18. R.R. Getty, B. E. Taylor and C.R.S. Needes, "High Performance Thick Film Gold Conductors," *Proc. Int. Symp. on Microelectronics*, 487-495 (1986).
19. N. Iwase, K. Anzai and Y. Sugiura, "Thick Film and Direct Bond Copper Forming Technologies for Aluminum Nitride Substrate," *IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-8**(2), 253-258(1985).
20. Y. Kurihara, S. Takahashi and T. Endoh, "Ag-Pd Thick Film Conductor for AlN Ceramics," *IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-13**(2), 306-311 (1990).