Cu-Cu₂O계 공융액상을 활용한 Cu/AlN 직접접합

홍준성 · 이정훈 · 오유나 · 조광준 · 류도형 · 오승탁 · 현창용*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Direct Bonding of Cu/AlN using Cu-Cu₂O Eutectic Liquid

Junsung Hong, Jung-Hoon Lee, You-Na Oh, Kwang-Jun Cho,
Doh-Hyung Riu, Sung-Tag Oh, and Chang-Yong Hyun*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Science
and Technology, Seoul 139-743, Korea

(Received February 20, 2013; Accepted April 16, 2013)

Abstract In the DBC (direct bonding of copper) process the oxygen partial pressure surrounding the AlN/Cu bonding pairs has been controlled by Ar gas mixed with oxygen. However, the direct bonding of Cu with sound interface and good adhesion strength is complicated process due to the difficulty in the exact control of oxygen partial pressure by using Ar gas. In this study, we have utilized the in-situ equilibrium established during the reaction of $2\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 1/2 \text{O}_2$ by placing powder bed of CuO or Cu₂O around the Cu/AlN bonding pair at 1065~1085°C. The adhesion strength was relatively better in case of using CuO powder than when Cu₂O powder was used. Microstructural analysis by optical microscopy and XRD revealed that the interface of bonding pair was composed of Cu₂O, Cu and small amount of CuO phase. Thus, it is explained that the good adhesion between Cu and AlN is attributed to the wetting of eutectic liquid formed by reaction of Cu and Cu₂O.

Keywords: Direct bonding of Cu and AlN, Cu-oxides bed, Heat treatment, Microstructure

1. 서 론

질화알루미늄(AlN)은 우수한 전기절연성, 적절한 열팽창계수, 우수한 기계적 강도를 가질 뿐만 아니라 Al₂O₃보다 10배 이상의 열전도도($200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)를 갖고 있기 때문에 고품위의 반도체소자부품의 고방열성 기판으로 사용될 수 있는 소재이다. 최근에는 LED소자용 방열판과 화합물반도체 레이저소자용으로 응용분야가 확대되면서 이와 관련된 AlN 분말의 제조, AlN 기판의 제작 및 AlN 기판과 Cu를 접합하고 이를 패터닝하는 기술들이 활발히 개발되고 있다[1-3].

Cu 박판과 세라믹 기판을 접합하는 방법으로는 DBC (Direct Bonding Copper) 공정이 일반적으로 사용되는데, 이는 별도의 접합합금이나 접합유리를 사용하지 않고 두 물질을 직접 접합하는 공정이다[4-6]. DBC 공정은 Cu와

Al₂O₃ 기판의 접합에 처음 적용되었다. Cu와 Cu의 산화물인 Cu₂O 사이에는 Cu의 녹는점인 1085°C 보다 약 20°C 가량 낮은 1065°C 근처에서 공융 액상이 형성되는데, 이 액상이 Al₂O₃ 표면을 적시면서 펼쳐져 접합이 일어나는 것으로 알려져 있다[4].

Cu와 AlN의 접합에서는 각 기판의 표면을 Ar 이온빔으로 활성화시킨 후 직접 접합하는 공정이 적용되기도 하지만, 일반적으로는 Cu와 AlN의 표면을 사전에 산화시킨 후 DBC 공정을 이용하여 접합한다[7-9]. 즉, AlN의 표면을 인위적으로 산화시키면 AlN의 표면에는 Al₂O₃막이 형성되고, 이는 Cu-Cu₂O-Al₂O₃-AlN의 연속된 계면으로 형성되기 때문에 앞에서 설명한 Cu/Al₂O₃ 접합쌍과 같은 방법으로 접합이 가능하다.

그러나 접합공정에서 형성되는 공융 액상의 조성과 양은 Cu-Cu₂O 계에서 산소양에 따라 민감하게 변화하고 또

*Corresponding Author : Chang-Yong Hyun, TEL: +82-2-970-6632, FAX: +82-2-973-6657, E-mail: cyhyun@seoultech.ac.kr

한 공융 액상의 형성온도는 Cu의 녹는점에 아주 가깝다. 따라서 우수한 접합 층을 형성하기 위해서는 Cu 표면에 존재하는 산화막의 두께와 Cu/Al₂O₃ 접합층의 열처리 중 산소 분압의 정밀한 제어가 요구된다[10,11]. 그러나 대부분의 열처리 공정에서 사용하는 Ar가스는 미량의 산소를 포함하고 있으며 산소분압의 정밀한 조절이 매우 어렵기 때문에 요구되는 공융 액상의 형성조건을 정확하게 만족시킬 수 없다.

따라서 본 연구에서는 분위기 가스의 산소분압을 제어하는 대신, CuO 및 Cu₂O 분말 층 (bed) 위에 배치한 Cu/AlN 접합층을 공정온도 근처로 가열할 때 온도에 따라 변화하는 분말 층의 평형 산소분압을 이용하여 공융 액상의 형성을 제어하고자 하였다. 또한 이러한 공정에서의 산화-환원 반응 및 상변화와 관련된 공융 액상의 형성거동과 Cu와 AlN의 접합 정도를 분석하여 최적의 공정조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 분말 층으로 CuO(97.5%, Yakuri Co., Japan) 및 Cu₂O(95%, Daejung Co., Korea)를 사용하였으며 Cu 박판과 AlN 기판은 1 cm × 2 cm의 크기로 준비하였다. 그림 1은 Cu/AlN의 DBC공정에서 시편의 배치를 개략적으로 나타낸 것으로, 중심에 Cu/AlN 접합층이 있고 아래쪽에 1 g의 CuO 또는 Cu₂O 분말이 있는 Al₂O₃ 도가니를 열처리로에 장입하였다. 시편은 Ar 가스(산소 함유량 1.5 ppm)를 흘려주면서 5°C/min으로 1065°C까지 승온한 후, 1065°C부터 1085°C까지는 1시간 동안 천천히 승온하여 열처리 한 후 서냉하였다.

열처리 시 공정온도에서 생성된 액상이 두 기판을 wetting하는 것을 자세히 관찰하기 위하여 Cu 박판은 약간 구부러져 볼록하게 준비하였다. 또한, Cu 박판과 AlN 기판의 산화여부에 의하여 접합도가 영향을 받을 수 있으므로, 실험에 사용되는 Cu 박판은 산화시키지 않은 것과 300°C에서 1시간 산화시킨 것을 준비하였고, AlN기판 역시 산화시키지 않은 것과 900°C에서 1시간 산화시킨 것을 준비하여 비교하였다. 이렇게 준비된 시편은 표 1과 같이

Fig. 1. Schematic illustration of direct bonding copper process.

Table 1. Pre-treatment and arrangement of Cu film and AlN substrate

Specimens	
1	Cu/AlN
2	Cu/Oxi-AlN
3	Oxi-Cu/AlN
4	Oxi-Cu/Oxi-AlN

Oxi-Cu; oxidized Cu film, Oxi-AlN; oxidized AlN substrate

총 4가지 방법으로 배열하였고, AlN기판은 아래에 Cu 박판은 위에 배치하였다.

열처리 후 모든 시편의 접합여부를 확인하였고, 접합면은 실체현미경으로 촬영하여 비교하였다. 가장 접합이 잘 되었던 Cu/AlN 시편의 파단면은 광학현미경을 통하여 미세조직을 분석하였고, 이 때 생성된 결정상을 확인하기 위하여 Cu 박판의 아래쪽 접합부와 상단의 산화된 부분은 각각 XRD로 분석하였다. 실험에 사용한 CuO와 Cu₂O 분말의 온도에 따른 산화-환원 거동은 TG-DTA를 이용하여 Ar gas(5N)를 흘려주며 1100°C까지 승온하면서 온도에 따른 중량변화를 측정하여 분석하였다.

3. 실험결과

3.1. 산화구리 분말의 산화-환원 거동

CuO와 Cu₂O 분말을 Ar분위기 하에서 가열할 경우, 온도에 따른 무게 변화 등을 그림 2에 나타내었다. 그림 2(a)에서 보여주듯이, Cu₂O 분말을 열처리하면 400~900°C에

Fig. 2. TG-DTA curves for (a) Cu₂O powder and (b) CuO powder, heated in Ar gas.

Table 2. Adhesion degree between Cu film and AlN substrate after heat treatment

Specimens	Cu/AlN	Oxi-Cu/AlN	Cu/Oxi-AlN	Oxi-Cu/Oxi-AlN
Using CuO powder bed	●	▲	▲	▲
Using Cu ₂ O powder bed	X	X	X	X

●; Strong adhesion, ▲; Weak adhesion, X; Non-adhesion)

서 무게가 증가하는데, 이는 가열로 내에 잔류하고 있는 산소이거나 Ar 가스에 포함된 미량의 불순물 산소에 기인한 산화 때문이다. 한편, 그림 2(a)와 (b)와 같이, Cu₂O와 CuO분말은 약 900°C부터 중량이 감소함을 알 수 있다.

3.2. 열처리 조건에 따른 접합도 및 형상변화

표 2는 표 1과 같이 4가지 종류로 배열된 Cu/AlN 시편을 CuO 또는 Cu₂O 분말 층의 존재 하에서 1085°C의 온도로 열처리 했을 때 접합 정도를 나타낸 것이다. Cu₂O 분말 층에서 열처리 한 경우에는 접합이 전혀 이루어지지 않았다. 반면, CuO 분말 층의 경우에는 쉽게 떨어지지만 약하게나마 접합을 이루고 있다. 특히 산화처리를 하지 않은 Cu와 AlN을 이용하여 CuO 분말 층에서 열처리한 경우는 상당히 강한 접합을 형성하고 있었다.

이러한 접합 정도는 그림 3에 나타난 실체현미경 사진으로 확인할 수 있다. Cu₂O 분말 층에서 열처리한 경우, 산화처리를 하거나 하지 않은 Cu 박판(그림 3a, b)과 비교하면 결정립의 존재가 관찰된다. 이러한 결정립의 존재는 그림 3(j) < 그림 3(i) < 그림 3(g, h)의 순서로 뚜렷하게 나타난다. 그러나 CuO 분말 층에서 열처리 한 경우에는 모두 검붉은 광택상을 형성하고 있었다. 특히, 그림 3(c, d)

와 같이, 산화 처리하지 않은 Cu 박판을 열처리 한 경우는, 가장자리 부분이 접합되었다가 떨어진 흔적이 뚜렷하게 나타난다. 반면, Cu 박판을 산화처리 한 후 열처리 한 경우인 그림 3(e, f)에서는, 일부분이 wetting 되어 눌린 흔적은 보이지만 강한 접합을 형성하지 않은 것으로 보여진다.

3.3. 접합면의 결정상 분석

그림 4(a)는 산화전처리 없이 Cu/AlN 시편을 CuO 분말 층에서 열처리 하여 가장 강한 접합을 이룬 경우로(그림 3c 시편), 접합부분을 떼어낸 뒤 촬영한 사진이다. AlN 기판의 가장자리 끝 부분에 존재하는 산화구리가 강한 접합의 흔적을 보여주고 있다. 이를 광학현미경으로 관찰하면 그림 4(b)와 (c)와 같이 100~200 μm 크기의 결정립을 갖고 있는 것을 알 수 있다.

그림 5는 그림 4 (a)의 Cu 박판을 XRD로 분석하여 얻은 회절 패턴을 보여준다. 그림 5(a)는 접합이 이루어지지 않고 산화만 된 바깥부분을 분석한 것이고, (b)는 접합이 이루어진 안쪽의 접합면을 분석한 것이다. 단순히 산화만 된 부분은 (a)와 같이 Cu₂O상을 갖고 있다. 하지만, 접합을 이루고 다시 떨어진 부분을 분석한 (b)의 경우는 Cu₂O 상 뿐 아니라 CuO상 또한 추가로 발견되고 있으며, 미세

Fig. 3. Optical micrographs of copper film surface: (a) as-received, (b) after oxidation at 300°C, (c) and (g) Cu/AlN, (d) and (h) Cu/oxi-AlN, (e) and (i) oxi-Cu/AlN, (f) and (j) oxi-Cu/oxi-AlN specimens, heat-treated in CuO and Cu₂O powder bed, respectively.

Fig. 4. Images of (a) bonded Cu/AlN specimen, (b) the inner part and (c) the outside part of Cu film.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (a) non-bonded and (b) bonded part in Cu film.

한 Cu 피크가 43°와 50°에서 관찰되었다.

4. 토 론

그림 2의 TGA 결과에서 두 산화물은 900°C부터 중량이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 900°C 이하에서는 CuO이 열역학적으로 안정한 상이고 900°C 이상에서는 Cu₂O이 안정한 상이라는 것을 보여준다. 이를 그림 6에 있는 산소분압에 따른 상태도와 연관시켜보면, TGA측정시 열처리로 내부의 산소분압이 약 10⁻² atm이라는 것을 알 수 있다[12]. 이러한 현상은 DBC접합을 위한 열처리 과정 중 이용되는 CuO와 Cu₂O 분말 층에서도 동일하게 발생할 것이다. 또한 본 연구에서 사용된 Ar gas의 산소 분압은 1.5 ppm이므로 그림 6과 연관 지어 보면 약 600°C 부터 CuO에서 Cu₂O로 상변화가 발생할 것이다. 따라서 본 실험조건에서의 실제 상변화 구간은 600~900°C임을 알 수 있다. 즉, Cu/AlN 시편 주변에 Cu₂O 분말 층을 두고 열처리를 하게 되면 약 600°C부터

Fig. 6. Equilibrium oxygen pressure for Cu₂O and CuO phase as a function of temperature [12].

리주는 Ar 가스에 잔류하는 소량의 산소가 Cu₂O 분말을 산화시키면서 일부는 CuO상으로 변화하고 전체 산소분압을 낮출 것이다. 따라서, 온도가 증가할수록 산화 전처리에 의해 표면에 CuO상이 형성되어 있는 Cu 박판은 환원되어 안정한 Cu₂O상이 될 것이다. 만약 잔류하는 산소가 거의 없다면, 그림 7에 나타난 바와 같이 Cu₂O는 모두 환원되어 α-Cu 상을 형성할 수도 있다.

이러한 결과는 실제 시편의 사진인 그림 3과 일치한다. 즉 그림 3(a)의 산화처리하지 않은 Cu 박판은 열처리 후 그림 3(g, h)로, 산화처리 하였던 Cu 박판인 그림 3(b)는 그림 3(i, j)로 변화했다. 4가지 경우 모두, 시편의 표면은 광택이 있으며 다양한 크기의 결정립들이 관찰되었는데, 이것은 표면 산화층이 thermal etching에 의해 환원되어 나타난 결과이다. 결정립의 크기는 그림 3(g, h) < 그림 3(i) < 그림 3(j)의 순서인데 산화전처리 되지 않은 Cu 박판의 경우인 그림 3(g, h)는 상당히 뚜렷하고 미세한데 이것은 Cu 박판이 원래 갖고 있는 결정립으로 보여진다. 반면, 산화처리 된 Cu foil(그림 3i, j)에는 비교적 결정립의 크기가 커다란데, 이것은 산화처리에 의해 생성되었던 CuO막이 환원반응에 의하여 Cu로 상변화 하면서 새롭게 생성된 결정이라고 볼 수 있다. 또한, 마주하고 있는 AlN 기판이 산화처리 되어 있는 경우, 산소에 의한 영향을 받아서 thermal etching이 충분히 되지 않아 결정립계가 비교적 희미하게 나타난다. DBC접합의 구동력은 본래 산화반응이기 때문에 이러한 환원반응이 일어날 경우 접합이 전혀 되지 않는다는 것을 확인할 수 있었다(표 2 참고).

Cu/AlN 시편에 CuO 분말 층을 배치하여 열처리한 경우에는, CuO가 600~900°C 온도에서부터 다음 반응식에 따라 Cu₂O로 상변화 할 것이다[12,13].

이러한 상변화는 산소의 생성을 동반하기 때문에 전체

Fig. 7. Cu-O binary phase diagram [4].

산소분압을 증가시킬 것이다. 이 때, 방출하는 산소는 Cu/AlN접합부와 반응하여 산화 막을 형성하게 될 것이고 그림 7에서 알 수 있듯이, 1065°C의 공정온도 이상에서 액상을 생성한 후 Cu/AlN접합부 사이를 wetting시켜 접합이 용이하게 할 것으로 예상할 수 있다.

실제 실험결과인, 그림 3(c~f)에서 보여주듯이 Ar 분위기 하에서 열처리 했음에도 불구하고 Cu 박판은 모두 검붉은색의 산화층을 형성하고 있었다. 또한, 생성된 산화층은 광택을 갖고 있는 것을 고려할 때, 열처리 과정 중에 액상이 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 산화전처리 후 DBC 열처리한 그림 3(e, f)의 경우, 접합이 잘 되지 않은 것을 볼 수 있는데, 이는 산화전처리 하였을 경우 생성된 CuO상이 열처리 과정에서 산화환원 반응에 의해 산화반응에 의한 액상생성 및 wetting을 방해 한 것으로 여겨진다. 그림 3(d)에서도 앞서와 같이, 산화전처리된 AlN기판에 있는 소량의 산소에 의한 환원 반응에 의하여 영향을 받아 접합이 제대로 이루어지지 않은 것으로 추측되나, 이의 확인을 위한 후속연구가 요구된다.

그림 3(c)의 경우 가장 강한 접합을 형성하고 있는데, 붉은색으로 생성된 상은 XRD분석결과 대부분 Cu₂O상인 것으로 확인되었다(그림 5). 이렇게 Cu₂O상이 충분한 것은 그림 7의 상태도와 비교해보면, 산소분압이 상당히 높을 때에만 가능하다. 만약, 산소분압이 낮다면 Cu₂O상뿐만 아니라 다량의 α-Cu상 역시 관찰되었어야 할 것이다. 하지만 이렇게 생성된 Cu₂O상이 두꺼울 경우, 취성이 강하게 나타나므로 깨어지기 쉬울 수 있다. 또한, 접합부에서는 추가로 CuO상이 생성되었음을 그림 5(b)의 XRD 피

크 (53°)를 통하여 확인하였다. 이렇게 생성된 결정상은 그림 4(b, c)에서 확인할 수 있는데, 그림 3(g) 시편이 갖고 있는 결정립의 크기보다 훨씬 작은 것으로 보아 Cu 박판의 Cu결정으로부터 epitaxial하게 산화막이 성장한 것이 아니라, 고온에서 생성되었던 액상이 냉각되면서 다각형의 결정립으로 굳어지게 된 것으로 보인다. 추가로 관찰된 낮은 강도의 Cu 피크는 접합면이 떨어지면서 벗겨져 드러나게 된 내부의 Cu 박판으로 판단된다.

5. 결 론

산화구리 분말 층의 종류와 Cu/AlN 시편의 산화 전처리에 따른 미세조직 및 접합도를분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) Cu₂O 분말 층은 환원제의 역할을 한다. 즉, 열처리 동안 산화되어 CuO로 상변화 하면서 주변에서 생성되는 산소를 흡수 및 제거한다. 이에 따라, Cu 박판을 환원시켜 thermal etching시킨다. 이 경우에는 접합이 전혀 이루어지지 않는다.

2) CuO 분말 층은 열처리 동안 Cu₂O상으로 상변화 하면서 산소를 방출하여 주변을 산화시키는 산화제 역할을 한다. 이때, Cu 박판이 산화되고 뒤이어 공정온도 이상에서 액상을 형성하여 Cu/AlN사이를 wetting하므로 접합에 상당히 유리하다.

3) 충분히 산화된 Cu 박판을 이용하여 DBC접합을 시도할 경우, 환원반응도 동시에 일어나므로 DBC 접합에 불리하다. 즉, Cu 박판에 다량의 CuO산화막이 형성되어 있을 경우 접합에 악영향을 끼친다.

위의 결과를 통하여, 열처리 동안 발생하는 산화 및 환원 반응을 예측할 수 있었고, 이를 통하여 Cu/AlN의 DBC 접합 시 최적 조건을 제시할 수 있었다. 즉, Cu 박판을 산화전처리 하지 않고 열처리를 통한 DBC접합시, 저온에서는 산소분압을 낮게 하고 고온에서는 산소분압을 충분히 높게 유지시켜 준다면, Cu에서 CuO상의 생성 없이 직접 Cu₂O로 상변화하여 액상 형성과 이에 따른 wetting이 용이하게 되어 Cu/AlN접합이 가능한 것으로 판단한다.

감사의 글

이 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구비 지원으로 수행되었습니다. 본 연구에 사용한 Cu 박판과 AlN 기판을 제공해준 (주)쌍용머티리얼즈에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] L. M. Sheppard: Am. Ceram. Soc. Bull., **69** (1990) 1801.

- [2] Y. Baik and R. A. Drew: Key Eng. Mater., **122-124** (1996) 553.
- [3] K. M. Lee, D. K. Oh, W. S. Choi, T. Weissgarber and B. Kieback: J. Alloys Comp., **434-435** (2007) 375.
- [4] M. Entezarian and R. A. L. Drew: Mat. Sci. and Eng., **A212** (1996) 206.
- [5] M. Diemer, A. Neubrand, K.P. Trumble and J. Rodel: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 2825.
- [6] A. Kara-Slimane, D. Juve, E. Leblond and D. Treheux: J. Eur. Ceram. Soc., **20** (2000) 1829.
- [7] J. Jarrige, T. Joyeux, J. P. Lecompte and J. C. Labbe: J. Eur. Ceram. Soc., **27** (2006) 855.
- [8] J. Jarrige, T. Joyeux, J. P. Lecompte and J. C. Labbe: J. Eur. Ceram. Soc., **27** (2007) 337.
- [9] X. Cai and Y. Luo: Sci. China Tech Sci., **54** (2011) 11.
- [10] Y. Yoshino: J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 1322.
- [11] Y. Yoshino and H. Ohtsu: J. Am. Ceram. Soc., **74** (1991) 2184.
- [12] Y. Zhu, K. Mimura and M. Isshiki: Oxid. Met., **62** (2004) 207.
- [13] I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim (1989), 484.