

## 텅스텐-알루미나 접합거동에 미치는 산소분압의 영향

박정현·이상진

연세대학교 공과대학 요업공학과

(1990년 7월 3일 접수)

### Effect of Oxygen Partial Pressure on Tungsten-Alumina Bonding Behavior

Jeong-Hyun Park and Sang-Jin Lee

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received July 3, 1990)

#### 요 약

Tape casting 성형법에 의한 92% 알루미나 sheet에 텅스텐 paste를 프린팅한 후 동시소결로써 이를 접합시켰다. 이때 습한수소 분위기내의 산소는 결합체의 제거를 용이하게 하였으며, 접합강도를 증진시켰다. 특히 1000°C 이후 고온에서 산소는 알루미나의 밀도를 증진시켰으며, 나아가 접합강도를 향상시켰다.

산소분압이 접합강도에 영향을 미치는 원인은 이같은 알루미나의 소결증진과 더불어 고온에서 텅스텐의 입성장 억제제를 일으켜 이에따른 유리질의 이동축진 때문이라고 생각된다. 유리질이 금속층 내로 침투하여 냉각시 재결정화 되고 계에서 연속적인 층을 이루어 접합이 이루어진다고 볼 때 텅스텐 입성장 억제에 따른 미세기공 영향으로 알루미나와의 상대적인 모세관 압력이 커져 유리질 이동의 축진을 일으켰다고 본다.

#### ABSTRACT

The tungsten paste was printed on the surface of 92% alumina sheet which was made by tape casting process. The printed tungsten was bonded on the  $Al_2O_3$  by co-firing in reducing atmosphere. During the co-firing, the binder burn-out was easier in wet  $H_2$  atmosphere than in dry  $H_2$ , which affected sintered density. In practically, the use of wet  $H_2$  above 1000°C was beneficial for density of alumina and bond strength. This phenomena occurred more distinctly when atmosphere varied from dry  $H_2$  to wet  $H_2$  than varied dew point in wet  $H_2$ .

In wet  $H_2$ , the improvement in bonding strength can be attributed to good glass migration into the metal layer due to inhibition of the tungsten particle growth, with increase of alumina density, at the temperature higher than 1000°C.

#### 1. 서 론

전자산업이 발달함에 따라 각종 세라믹스 재료가 전자

부품으로 많이 이용되고 있으며, 이 분야의 한 영역을 차지하는 금속과 세라믹스의 접합에 관한 연구도 오래 전부터 진행되어 왔다<sup>1,2</sup>. 금속과의 접합강도를 높이기 위해서

는 세라믹스와 금속간에 연속적인 접합이 이루어져야 한다. 이때 접합강도에 영향을 미치는 인자들은 세라믹스와 금속간의 화학적 상호작용, 금속-세라믹스 계면에서의 확산, 금속 기공으로 유리질침투 등을 들 수 있다. 또한 세라믹스의 조성과 flux 량, paste 의 조성 및 입도, 소결 온도, 분위기, 노점<sup>3)</sup>(dew point) 등과 같은 변수에도 민감하기 때문에 공정의 정밀한 조절이 필요하다. 근래에 들어서는 텅스텐과 알루미늄의 동시소결(cofiring)에 의한 접합과 이의 응용이 많은 관심을 불러 일으키고 있으며, 제조상의 공정과 소결조건 등에 의해 최종제품의 물성이 크게 좌우되므로 이에 대한 고찰이 절실히 요구되고 있다<sup>4,5)</sup>.

본 논문에서는 paste 화 한 텅스텐과 tape casting 공정을 거쳐 얻은 일정한 두께의 알루미늄질 sheet 와의 동시소결을 통한 접합거동을 통하여 온도에 따른 영향과 노점의 변화 그리고 결합제의 영향 등에 대하여 고찰하였으며, 특히 습한 수소 중의 산소분압이 접합거동에 미치는 영향과 그 원인을 규명하고자 하였다

## 2. 실험

### 2.1. 원료 및 제조과정

본 실험에서 사용한 알루미늄 분말은 순도가 99.9%이

Table 1. Compositions of Alumina Sheet.

	Materials	wt %	Function
Ceramic	Alumina	92	matrix
	SiO <sub>2</sub>	5.5	flux
	CaO	1.3	
	MgO	1.2	
Organic Mixture	Fish oil	0.5	deflocculant
	Poly Vinyl butyral (P.V.B.)	10	binder
	Poly ethylene glycol (P.E.G.)		
	Di-n-butyl phthalate (D.P.T.)		plasticizer
	Toluene	50	
	Isopropyl alcohol		
	N-butyl alcohol		
Ethyl alcohol			

미 평균입자크기가 1.8 $\mu$ m 인 ALM-41 (Sumitomo Co., Japan) 을 사용하였으며 92% 알루미늄 소결체를 얻기 위하여 8%의 flux 를 첨가하였다. 용매는 선택적인 증발을 피할 수 있도록 4가지의 용매를 사용하여 공비<sup>6)</sup>(共沸 azeotropic) 화합물을 만들었다. 분산제는 비수계에서 알루미늄 분산제로 가장 많이 사용되는 Menhaden fish oil<sup>7)</sup> 을 사용하였으며, 그의 여러가지 자세한 첨가물을 Table 1에 나타내었다. 텅스텐 분말은 순도 99.9% 이상이며 평균입경 0.8 $\mu$ m 인 것을 사용하였으며, paste 를 제조하기 위하여 텅스텐분말과 결합제로써 5 wt%의 에틸셀룰로오스를 에틸알콜을 용매로 교반혼합하여 건조후 분말화하였다. 이같은 조작을 3회 반복한 후 인체성이 우수한 용매를 혼합하여 텅스텐 paste 를 제조하였다. 알루미늄 sheet 는 tape casting 공정을 거쳐 제조하였으며 자세한 공정도를 Fig.1에 나타내었다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

Metallizing 공정에 사용한 실험장치는 관내의 분위기를 건조수소와 습한 수소로 변화시켜주기 위하여 three-way cock 를 사용하였으며 습한 수소의 경우 건조수소가 밀폐된 수소속의 물을 통하여 관 속으로 들어가도록 하였다. 이때 온도조절기를 이용하여 물의 온도를 변화시켜 관

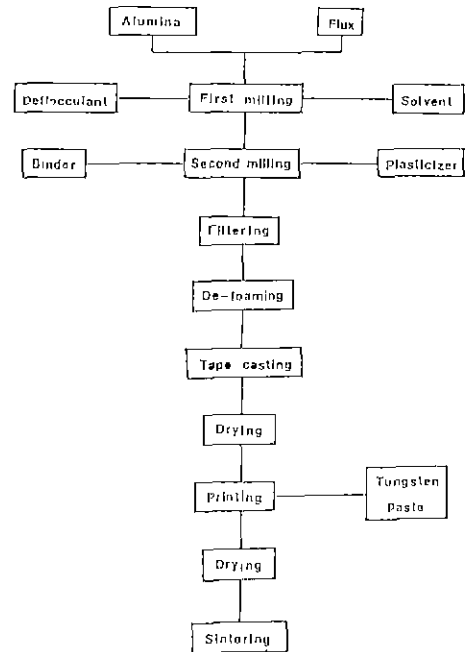


Fig 1. Flow diagram showing tape casting process.

속의 습한 수소가스의 노점을 조절하였다. 시편은 알루미늄 나질 green sheet 위에 텅스텐 paste를 일정두께로 칠한 후 80°C에서 약 30분간 건조하여 핀상로 속에서 열처리하였다. 승온속도는 결합제의 제거를 위하여 약 800°C까지 120°C/hr의 속도로 올렸으며 450°C부근에서 30분간 유지

시켜 주었다. 이후의 승온속도는 180°C/hr로 하였으며 1300-1600°C에서 각각 1시간 유지 후 냉각시켰다. 냉각되는 동안에도 텅스텐의 산화방지를 위해 환원분위기를 유지시켰다.

텅스텐과 알루미늄산화물간의 접합강도를 측정하기 위하여

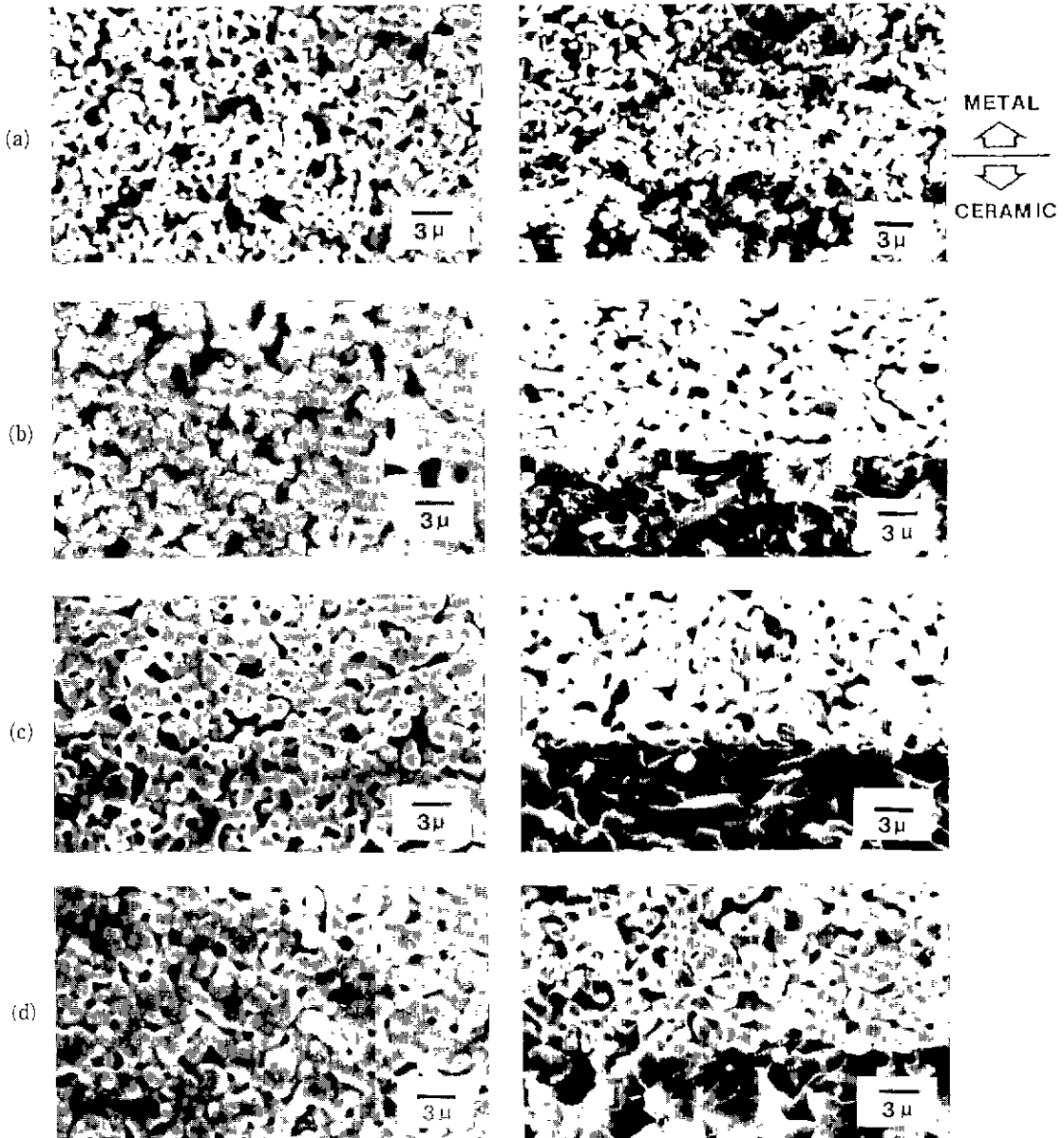


Fig. 2. Microstructures of metallized tungsten surface(left) and fracture surface(right) (a) 1300°C, (b) 1400°C, (c) 1500°C, (d) 1600°C (Dew point : 20°C, holding time : 1hr)

여 지름 8mm의 원형모양으로 metallizing된 텅스텐위에 무전해 Ni도금법을 이용하여 약 5 $\mu$ m의 두께로 Ni도금을 한 뒤 얇은 용접재 박판을 metallizing부분의 넓이와 동일하게 8mm 지름의 원형으로 절단하여 Instron의 holder에 맞도록 가공한 황동봉과 metallizing된 시편 사이에 넣고 수소분위기에서 밀처리하여 접합시켰다. 열처리 후 알루미늄아쪽은 호마이카를 입혀 holder에 맞도록 만들었다. Instron의 load cell은 100Kg cell을 사용하였으며, 2mm/min의 crosshead 속도로 인장시험을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 온도와 노점에 따른 접합거동

텅스텐과 알루미늄아 기판간의 접합거동을 온도의 변화에 대하여 알아보기 위하여 가습된 수소분위기(노점 20 $^{\circ}$ C)하에서 최종온도를 1300~1600 $^{\circ}$ C까지 변화시키면서 동시소결하였으며, 이때 각 시편의 미세구조 사진을 Fig.2에 나타내었다. 온도가 높을수록 금속과 세라믹간의 계면이 뚜렷해지고 입자성장과 더불어 치밀화가 이루어지고 있음을 볼 수 있다. 1300 $^{\circ}$ C부터 접합이 이루어지기 시작하였는데, 이때 유리질의 침투정도와 분포는 flux의 조성, 온도, 입자크기, 분위기 등 여러요인에 의존하게 된다.

Fig.3에 유리질의 이동정도를 나타냈다. 이것은 동일한 모양과 두께로 metallizing된 시편의 파단면에서 계면을 기준으로 하여 텅스텐쪽으로 30 $\mu$ m까지의 일정한 면적을

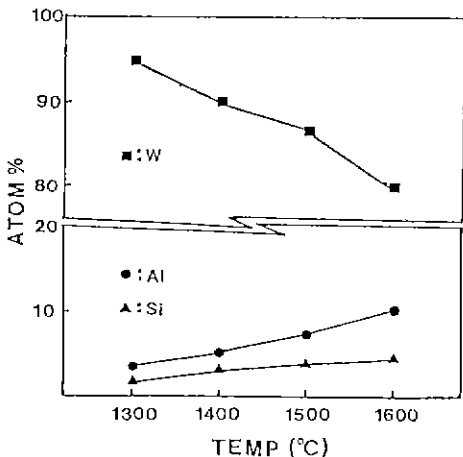


Fig.3. EDS analysis on fracture surfaces of cofired specimens.

성분 분석한 결과이다. Si와 Al, 그리고 W에 대한 분석 결과 온도의 증가에 따라 상대적인 W량이 줄어들고 동시에 Si와 Al은 증가하는 추세를 보였다. 이를 온도별 접합강도를 나타낸 인장시험결과인 Fig.4와 비교하여 보면, 1300 $^{\circ}$ C에서는 어느정도 유리질은 생겼으나 아직 유리질의 점도가 높아 충분히 이동이 일어나지 않았으며 알루미늄아와 텅스텐 모두 소결이 아직 이루어지지 않아 매우 낮은 접합강도를 보이고 있다. 또한 인장시험시 금속과 세라믹간의 계면파괴가 아닌 텅스텐자체에서 파괴가 일어났다. 1400 $^{\circ}$ C에 이르러 어느정도 유리질의 이동이 일어나며 소결이 진행되어 접합강도에 있어 증가를 나타냈으며, 1500 $^{\circ}$ C에 이르러 이같은 현상이 더욱 뚜렷해져 1300 $^{\circ}$ C에 비하여 거의 2배정도의 높은 접합강도 값을 가져왔다. 1600 $^{\circ}$ C에서는 1500 $^{\circ}$ C에 비하여 Al의 이동량이 Si에 비해 거의 2배 이상을 보이며, 소결이 더욱 증진되어 강도값의 증가를 가져왔다고 본다.

이같은 접합기구는 이미 알려진 알루미늄아와 Mo의 접합인 "Mo-Mn process"로 설명할 수 있다. "Mo-Mn process"는 소성분위기를 가습된 환원분위기로 하여 분위기 중 산소분압이 Mo의 산화에는 영향을 주지 않으면서 Mn의 산화에만 영향을 끼쳐 결국 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Mn spinel)이라는 중간생성물이 생기고 이와 더불어 알루미늄아내의

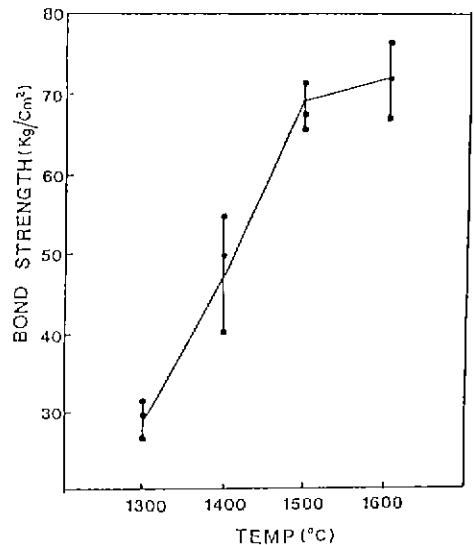


Fig.4. Increase of metal-to-ceramic bond strength with metallizing temperature (Thickness of metal layer 50 $\mu$ m).

**Table 2.** Dew Points for Different Mixtures of Dry Hydrogen and Water.

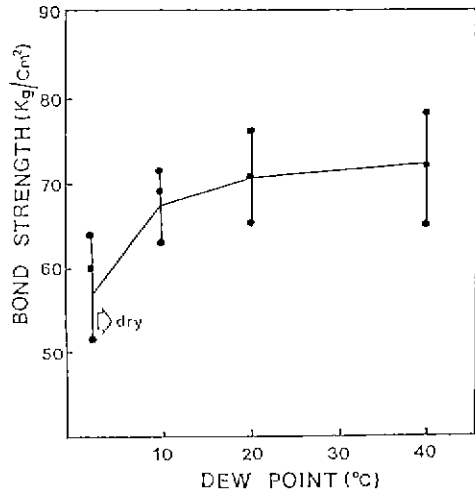
Dew point (°C)	Vapor pressure of saturated water vapor, $P_{H_2O}$ (torr)	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	$P_{O_2}$ (torr) (at 1600°C)
10	9.21	$1.23 \times 10^{-2}$	$1.83 \times 10^{-12}$
20	17.5	$2.36 \times 10^{-2}$	$6.74 \times 10^{-12}$
30	31.8	$4.37 \times 10^{-2}$	$2.31 \times 10^{-11}$
40	55.3	$7.85 \times 10^{-2}$	$7.46 \times 10^{-11}$

유리질 (glass phase)이 금속층으로 이동하여 재결정화 됨으로써 접합이 이루어 진다고 보고 있다. 이때 유리질의 이동에 의한 접합이 중간 생성물에 의한 것보다 주로 크게 영향을 끼친다고 보고되고 있다<sup>6,9)</sup>. 본 실험에서는 순수한 텡스텐만을 사용했으므로 중간생성물에 의한 영향을 고려하지 않았다. 즉 알루미늄과 텡스텐의 접합거동은 알루미늄에 넣어준 8%의 flux가 어느 온도이상에서 충분한 유동성을 갖는 정도가 낮은 액상 유리질로 되어 고온에 알루미늄이 유리질에 용해되고 동시에 높은 열팽창률에 의한 부피팽창과 더불어 금속층내로 스며들어가 냉각시 재결정화되어 계면에서 연속적인 증을 이루어 접합이 이루어졌다고 볼 수 있다.

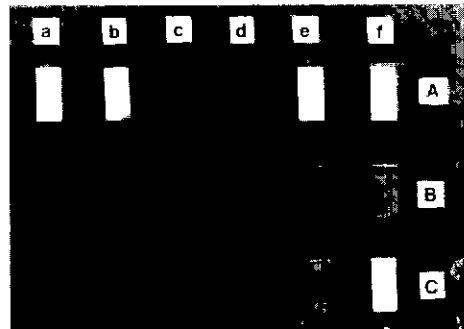
한편 습한수소내의 노점의 변화, 즉 수소내의 산소분압의 차이가 접합에 미치는 영향을 알아보기 위하여 분위기를 건조수소일 때와 습한 수소(노점을 10~40°C까지 변화)일 때로 바꾸어가며 실험하였다. 이때 수소분위기 중의 노점과  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ 비 그리고  $P_{O_2}$ 의 관계를 Table 2에 나타내었다. 소결온도와 유지시간은 각각 1600°C, 1시간으로 일정하게 하였고 승온속도 역시 동일하게 하였다. 각 노점온도에 따른 접합강도 시험결과를 Fig.5에 나타내었다. 건조수소에서 습한 수소로 변할 때 강도값이 크게 증가하였으며, 그 후에는 노점의 변화에 따라 약간씩 증가함을 보였다.

**3.2. 결합제 burn-out 에 대한 분위기의 영향<sup>10)</sup>**

알루미늄질 sheet 나 텡스텐 paste에는 비교적 많은 양의 결합제가 포함되어 있는데 이들은 소결후의 물성에 적지않은 영향을 끼치게 되므로 소결이 시작되기 전에 완전히 제거되어야만 한다. 본 실험에 사용된 알루미늄질 sheet에는 약 10wt%의 결합제가 포함되어 있는데 환원분위기하에서 이들 결합제의 소각여부가 접합강도에 어느정도 영향을 끼치리라고 생각된다. 따라서 결합제의 열분해



**Fig. 5** Effect of dew point on metal-to-ceramic bond strength (Thickness of metal layer : 50µm).



**Fig. 6.** The color of samples with different atmosphere and temperature.  
 A AIR B DRY HYDROGEN  
 C WET HYDROGEN (DEW POINT 20°C)  
 a 200°C b 300°C c 400°C d 500°C  
 e 600°C f 900°C

거동을 알아볼 필요가 있는데 Fig.6에는 각기 다른 분위기하에서 결합제의 제거정도를 시험의 색을 통하여 나타내었다. 공기분위기의 경우 유기물이 충분한 산소와 결합하여 산화되어 열분해가 일어나기 때문에 환원분위기에 비하여 한층 더 용이하게 결합제가 제거되어 500°C를 전후로 거의 대부분의 결합제가 열분해되었음을 알 수 있다. 900°C의 경우 건조수소에서는 산화과정이 거의 일어나지 않으므로 열분해시 생긴 잔류탄소가 아직 상당량 남아 있

어 이로 인하여 시편이 어두운색을 띠고 있음을 볼 수 있는데 습한 수소의 경우에는 산소분압의 영향으로 이보다 탄소잔류량이 적음을 알 수 있다.

3.3. 습한 수소가 접합거동에 영향을 미치는 원인<sup>11,12)</sup>

앞에서의 고찰결과를 토대로 볼때 습한 수소중의 산소는 결합제의 제거 및 결합강도에 크게 기여함을 알았다. 이때 습한 수소중의 산소가 열처리 중 어느 단계에서 접합거동에 영향을 크게 미치는가에 대한 고찰이 필요하다고 본다 이것을 알아보기 위한 실험으로써 동일한 시편을 각기 다른 조건으로 열처리 하였는데, 시편 B는 결합제의 열분해가 거의 완전히 끝나는 온도인 1000°C 이후 부터 습한 수소를 흘려주었고, 시편 C는 그와 반대로 1000°C이하에서만 습한 수소를 흘려주었다. 자세한 실험 공정과 그에 대한 결과를 Fig.7에 나타내었다. 시편 A와 B는 밀도와 입자크기 그리고 결합장도면에서 그다지 큰 차이가 나지 않았으나 시편 C의 경우는 이보다 낮은 수치를 나타내었다.

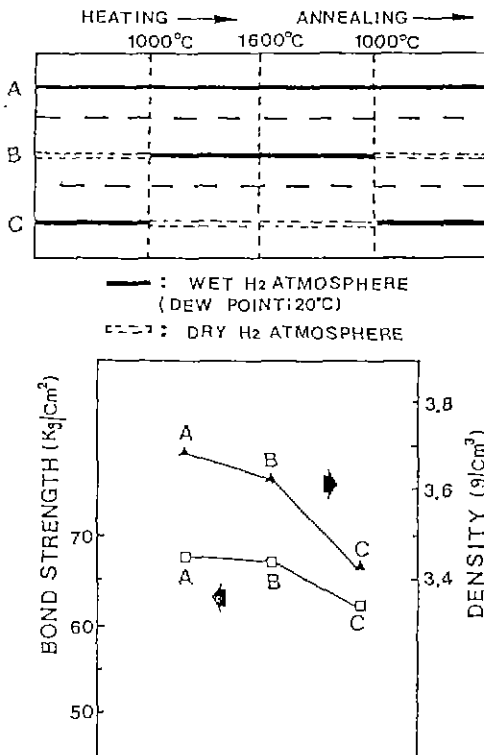


Fig.7. Density of alumina and bond strength of specimens prepared in different atmosphere

알루미나의 경우 이들의 미세조직 사진을 Fig.8에 나타내었는데, A와 B의 경우 입자크기는 별 차이가 없으나 밀도면에서 생기는 약간의 차이를 보아 산소분압이 결합제 제거에 영향을 끼쳤음을 알 수 있으며, 이들과 입자크기 및 밀도에서 차이를 보이는 C의 경우를 보아 1000°C 이후의 산소분압이 알루미나의 치밀화에 큰 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

텅스텐의 경우 Fig 9에 보인 바와 같이 B의 경우가 C의 경우보다 입자크기에서 차이를 알 수 있다. 이것으로부터 1000°C 이후의 산소분압이 텅스텐 입자크기의 차이에 매우 크게 영향을 끼쳤음을 알 수 있다.

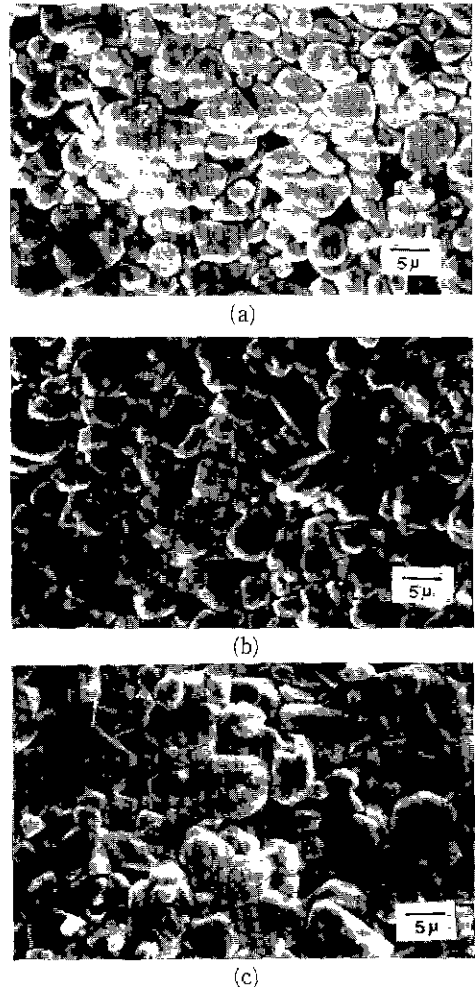


Fig.8. Ceramic surface micrographs of specimens (a) A, (b) B and (c) C in Fig.7.

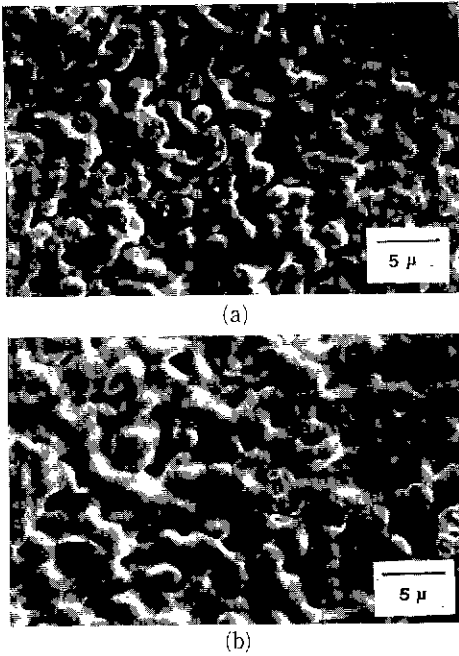


Fig. 9. Metal surface micrographs of specimens (a) B and, (b) C in Fig.7.

이상을 정리해 볼때 습한수소중의 산소는 텅스텐과 알루미늄 기판의 소결기동에 영향을 미치고 접합강도의 향상에 기여했음을 알 수 있다. 이는 산소분압이 저온에서의 결합제 제거를 용이하게 하여 나타난 결과라고도 볼 수 있지만 이보다는 1000°C 이상의 고온에서 미치는 영향이 더 커서 나타난 결과라는 것을 알 수 있다. 특히 접합기동면에서 살펴보면, 알루미늄의 치밀화가 향상되고 텅스텐입자가 작아짐에 따라 금속층 내로의 유리질 이동이 증가되어 접합의 향상을 보였다고 생각된다. 이때 텅스텐 입자성장 억제 요인은 산소분압의 영향으로 텅스텐 입자에 약간의 산화막이 형성되어 이로 인한 물질이동의 억제로 텅스텐의 입성장이 방해되었다고 추측된다.

유리질 이동의 증가를 뒷받침하는 실험결과를 Fig.10에 나타내었다. 텅스텐입자가 작아진 B 시편의 경우가 C에 비하여 유리질의 더 많은 이동을 보였다. 이같은 현상은 "Twin capillary model"<sup>13)</sup>로 설명할 수 있는데 이는 금속의 기공은 반지름 r 인 원기둥형의 모세관(cylindrical capillary tube)으로 나타내고, 세라믹스내의 유리질로 차여진 기공은 반지름 R 인 원기둥형 모세관으로 나타내어 복잡한 액상 유리질의 이동과정을 간단히 나타낸 모델이

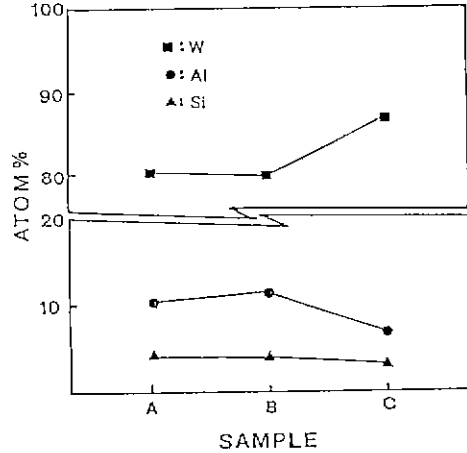
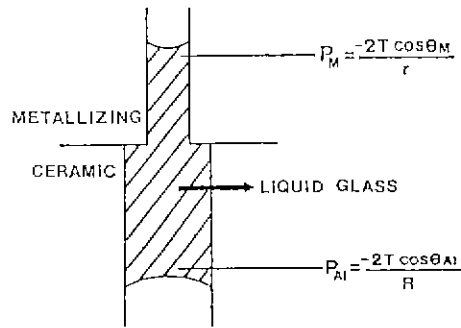


Fig.10. EDS analysis of sample A, B and C.



$P_M$  : Capillary pressure in the metallizing.

$P_{Al}$  : Capillary pressure in the alumina.

Fig.11. Twin capillary model showing the pressure of the glass in the metallizing and in the alumina.

다. Fig.11을 참고로 볼때 다음과 같은 경우에 세라믹에서 금속으로의 유리질이동이 일어나게 된다.

$$\frac{2T \cos \theta_M}{r} > \frac{2T \cos \theta_{Al}}{R}$$

이때 T = surface tension of glass

$\theta_M$  = glass/metal contact angle

$\theta_{Al}$  = glass/ceramic contact angle

위와 같은 상태에서 액상유리질은 표면장력을 구동력으로 하는 모세관 작용에 의하여 금속입자 사이로 스며들게 된다. 이와 같은 이론을 근거로 할때 산소분압의 작용에

의하여 텅스텐 입자의 크기가 작아지면 미세기공으로 인하여 세라믹스에 대한 금속의 기공이 상대적으로 작아져서 r 값이 줄어들게 되며 이로 인하여  $P_M$ 이  $P_{A1}$ 에 비하여 상대적으로 커져서 유리질의 이동을 촉진시킨다고 생각된다.

#### 4. 결 론

텅스텐과 92% 알루미늄 sheet 와의 동시소결에 의한 접합거동에 있어 산소분압이 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 집합시 온도증가에 따라 금속층으로의 유리질 이동량이 증가하고, 이에 따라 접합강도도 증가하였다.
- 2) 습한 수소 내의 산소는 건조수소일 때에 비하여 결합제 제거를 용이하게 하였으며, 이로 인하여 소결밀도에도 영향을 주었다.
- 3) 산소분압 영향으로 접합강도의 증가를 보였다. 이같은 현상은 건조수소에서 습한수소로 변할때 뚜렷이 나타났고, 노점의 증가에 따라서는 완만한 증가를 보였다.
- 4) 산소분압이 접합강도에 영향을 미치는 주 원인은 1000°C 이후 고온에서 알루미늄 소결증진과 텅스텐의 입성장 억제에 따른 유리상의 이동축진 때문이라 생각된다. 유리질 이동이 금속과 세라믹 상호간의 모세관 힘에 의해 이동된다고 볼때 유리질의 이동축진은 텅스텐의 입성장 억제에 따른 미세기공 영향으로 모세관 압력이 커짐에 따라 나타난 결과라고 추정된다.

#### [후 기]

본 연구는 1989년도 연세대학교 학술연구비 지원을 받아 수행 하였음.

#### REFERENCES

1. A.G. Pincus, "Metallographic Examination of Ceramic-Metal Seals," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36** (5), 152-58 (1953).
2. A.G. Pincus and S.H. Chang, "Reminiscences about Metallized Ceramics and Their Use in Seals," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56** (4), 433-36 (1977).
3. A. Hayduk and K. Berger, "Furnace Atmosphere's Effect on Cofiring Tungsten-Alumina Multilayer Substrates," *Solid State Tech.*, September, 135-38 (1986).
4. K. Otsuka and T. Usami and M. Sekihata, "Interfacial Bond Strength in Alumina Ceramics Metallized and Cofired with Tungsten," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (1), 540-46 (1981).
5. A. Bettinelli, "1400°C Alumina-Tungsten Co-sintering," in *High Tech Ceramics* ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Pub., Amsterdam pp.1567-74, (1987).
6. T. Ueyama and H. Wada and N. Kaneko, "Pulverization and Dispersion Technique for Agglomerated Particles of Alumina Powder in a Slurry," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), C74-77(1988).
7. D. Calvert and S. Tormey and L. Pober, "Fish Oil and Triglycerides as Dispersants for Alumina," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65** (4), 669-72 (1986).
8. S S. Cole and G. Sommer, "Glass-Migration Mechanism of Ceramic-to-Metal Seal Adherence," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (6), 265-71 (1961).
9. J.R. Froyd, "Effect of Composition and Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal-to-Ceramic Bond Strength," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42** (2), 65-70 (1963).
10. B.C. Mutsuddy, "Oxidation Removal of Organic Binders from Injection-molded Ceramics," in *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics*, Elsevier Applied Sci., New York and London pp. 397-408, (1986).
11. A. Hayduk., "Effect of Atmosphere Composition on Metallizing  $Al_2O_3$  Substrates with Mo-Mn Paste," *Solid State Tech.*, April, 321-24 (1985).
12. J. Guille and A. Bettinelli and J. Boissier and J. C. Bernier, "Co-sintering Alumina with Cobalt or Chromium Doped Tungsten at 1400°C," *J. Mater. Sci.*, **24** (1), 97-100 (1989).
13. M.E. Twentymen, "High-temperature Metallizing-Part 1: The Mechanism of Glass Migration in the Production of Metal-Ceramic Seals," *J. Mater. Sci.*, **10** (3), 765-776 (1975).