

研究論文

알루미나(Al_2O_3)세라믹 표면의 동메탈라이징법에 관한 연구

崔榮國** · 金正官* · 金永植***

A Study on the Copper Metallizing Method of Al_2O_3 Ceramic Surface

Y. G. Choi*, J. K. Kim** and Y. S. Kim***

Key Words : Paste(페이스트), Ceramic Substrate(세라믹 기판), Kaolin(카오린), Copper Metallizing Method(동메탈라이징법), Firing(소성), Deoxidation(환원), Sheet Resistance(면저항), Screen Printing Method(스크린 인쇄법), Thick Film(후막), Hybrid Intergrated Circuit(혼성 집적 회로)

Abstract

Metallizing method on ceramic surface is one of the compositing technology of ceramics and metal. The purpose of this study is to make HIC(Hybrid Intergrated Circuit) with copper metallizing method of which copper layer is formed on ceramic substrate by firing in atmosphere in lieu of conventional hybrid microcircuit systems based on noble metal. Metallizing pastes were made from various copper compounds such as Cu_2O , CuO , Cu , CuS and kaolin. And the screen printing method was used. The characteristics of metallized copper layers were analyzed through the measurement of sheet resistance, SEM, and EDAX.

The results obtained are summarized as follows ;

1. The copper metallizing layers on ceramic surface can be formed by firing in air.
2. The metallized layer using Cu_2O paste showed the smallest sheet resistance among a group of copper chemical compounds. And optimum metallizing conditions are 15 minutes of firing time, $1000^\circ C$ of firing temperature, and 3 minutes of deoxidation time.
3. The results of EDAX analysis showed mutual diffusion of Cu and Al.
4. The kaolin plays a important role of deepening the penetration of Cu to Al_2O_3 ceramics. But if the kaolin content is too much, sheet resistance increases and copper metallizing layer becomes brittle.

* 정희원, 종합폴스타(주)

** 학생회원, 한국해양대학교대학원(現, 오사카 대학)

*** 정희원, 한국해양대학교 재료공학과

1. 서 론

세라믹 표면의 메탈라이징(Metallizing)은 세라믹과 금속의 복합화기술의 하나로써 앞으로 이의 응용이 다양한 분야에 걸쳐 기대되고 있다. 그중 중요한 응용분야로서는 세라믹과 각종 금속과를 대기중에서 브레이징접합하여 매우 가혹한 분위기에서 작동되는 각종 기계, 구조물용 부품을 개발하는 분야와, 세라믹 표면에 전기회로나 전극을 구성하여 전기·전자기기의 핵심부품을 개발하는 분야를 들 수 있다. 따라서, 세라믹 표면의 메탈라이징에 관한 연구는 기계, 전기·전자분야 등에서 활발히 연구되고 있다.

지금까지 개발된 세라믹 표면의 메탈라이징법은 素地재료에 피막이 형성될 때 피막형성물질의 상태에 따라 크게 氣相法^{1,2)}, 液相法^{3,4)}, 固相法⁵⁻⁷⁾으로 분류할 수 있다.

그러나, 固相法 중에서 유화동법이나 銅메탈라이징법을 제외한 나머지 방법들은 高價의 장비나 복잡한 공정을 필요로 하고, 또한 고진공 분위기나 불활성 또는 환원성 분위기를 필요로 하는 등 많은 문제점이 지적되고 있다. 여기서, 유화동법이나 銅메탈라이징법은 대기중에서 메탈라이징이 이루어지는 공정으로서 경제성면에서 탁월한 특징을 가지며, 세라믹과 금속의 접합 수단으로 연구된 방법이나⁸⁾, 이에 관한 연구는 매우 적기 때문에 그 방법이 아직 체계적으로 확립된 단계에 와 있지 않으며, 특히 그 응용에 있어서 전기·전자분야에의 응용연구는 전혀 이루어지지 않았다.

Table 1.은 혼성집적회로를 만드는데 주로 사용되는 후막용 도체잉크(Ag, Cu, Au)들의 특성을 비교한 것이다.

Table 1. Comparison of key conductor metals for thick film circuits

PROPERTIES	SILVER	COPPER	GOLD
Conductivity	Excellent	Excellent	Excellent
Resistor Compatibility	Good	Good	Excellent
Print Definition	Good	Moderate	Excellent
Solder Leach Resistance	Poor	Excellent	Poor
Wire Bondability	Good	Good	Excellent
Processing	Very good	Moderate	Excellent
Cost	Low	High	Very high
Atmosphere	Air	Nitrogen	Air

Ag페이스트(Paste)의 경우 납땜침식저항(Solder leach resistance)이 나쁘고 특히 Ag의 이동성(Ag migration)등이 문제점으로 지적되고 있으며, Au페이스트의 경우는 납땜침식저항(solder leach resistance)이 나쁘고 페이스트의 가격이 비싸다는 문제점이 있다. 또한, Cu페이스트의 경우는 다른 특성은 우수하지만 질소분위기중에서 燒成(Firing)하여야 하기 때문에 공정이 복잡하고, 高價의 장비를 필요로 하는 문제점이 있다⁹⁾.

따라서, 本 연구에서는 이상의 문제점을 해결하기 위하여 既存의 귀금속계 페이스트를 사용하는 대신에 Cu페이스트를 사용하여 대기중에서 燒成하고 환원처리를 행하는 銅메탈라이징공정을 확립하여 이 방법을 세라믹 회로基板 개발에 응용하고자 한다.

2. 실험방법

Fig.1은 本 연구에서 실시한 銅메탈라이징 공정을 도식적으로 나타낸 것이다.

本 실험에 사용한 素地재료는 96% 알루미늄(Al_2O_3)세라믹이고, 피막재료로는 일반 시중에서 쉽

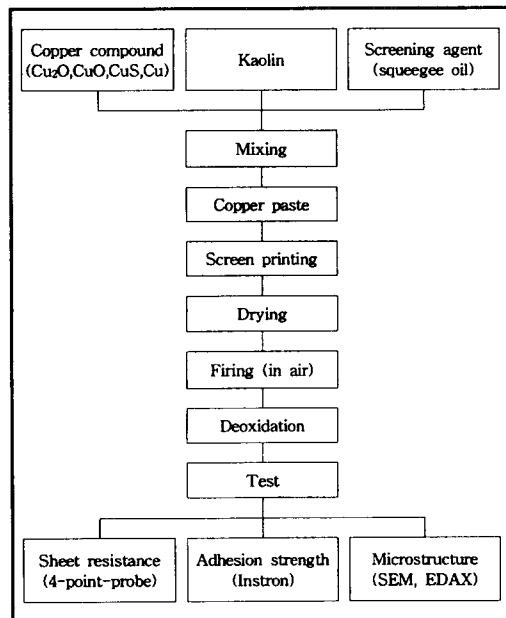


Fig. 1 Copper metallizing process

게 구입할 수 있는 銅系화합물(Cu₂O, CuO, CuS, Cu)을 사용하였으며 인쇄소재(Screening agent)로서는 스퀴지 오일(Squeegee oil)을 사용하였다.

銅系화합물(Cu₂O, CuO, CuS, Cu)을 미세한 분말로 만들고, 카오린(Kaolin; Al₂Si₂O₇ · (OH)₂)의 배합비율을 달리하여 스퀴지 오일과 혼합한 페이스트를 제조하고, 스크린 인쇄법에 의하여 세라믹 표면에 도포한 후, 대기중에서 충분히 건조시키고 대기중에서 가열처리를 실시하였다.

燒成된 기판은 아직 산화물 상태이므로 본 실험에서 제작한 환원장치를 통하여 충분히 환원시킨 후 공기중에서 서서히 냉각하였다. 이때 銅메탈라이징 공정을 확립하기 위하여 카오린의 함량에 따라 燒成시간, 燒成온도, 환원시간을 달리하여 실험하였다.

本 실험에서는 세라믹 표면에 페이스트를 도포하기 위하여 厚膜기술에 주로 채택되고 있는 스크린인쇄법을 사용하였으며 다음과 같은 방법으로 시험편을 제작하였다.

網 제작은 CAD로 회로를 설계하고, 이것을 사진감광법에 의하여 필름을 뜬 후 이 필름을 가지고 망을 제작하였다. 틀 제작은 틀이 휘는 것을 방지하기 위하여 알루미늄 틀(Frame)을 사용하였고, 網 재료는 Monolen으로 메쉬(Mesh)는 300목, 網 두께는 45 μm으로 균일하게 인쇄하였다. 網 세척은 Xylene(C₆H₄(CH₃)₂, 기시놀) + Cyclohexanone(CH₂(CH₂)₄CO, 아논)용액의 혼합액을 사용하였으며, 피인쇄체면과 판면의 간격에 따라 인쇄 정도가 틀리므로, 本 실험에서는 가장 적당한 간격으로 사료되는 약 0.1~0.2 mm 정도의 간격을 두고 균일하게 인쇄하였다.

銅메탈라이징층의 전기적 특성을 평가하기 위하여 4 探針法(4-point-probe)을 사용하여 銅메탈라이징층의 面抵抗을 측정하였다.

Fig.2는 4 探針法에 의하여 면저항을 측정하는 도식도를 나타낸 것이다.

스프링에 장치된 등간격으로 나란히 놓인 4개의 탐침이 薄膜의 표면과 전기적으로 접촉하게 되며, 저항에 의한 가열을 피하기 위하여 아주 작은 일정 전류(보통 1mA)를 外側 2개의 탐침을 통하여 흘려주고, 그 결과 內側 2개의 탐침간에 생기는 전위차를 전위차계로 측정한다. 여기서, R_s 는 [Ω/□]로 측정되며 이것은 정방형의 시료 1개당의 저항을 의미하는 것으로 다음과 같은 식으로 표현된다.

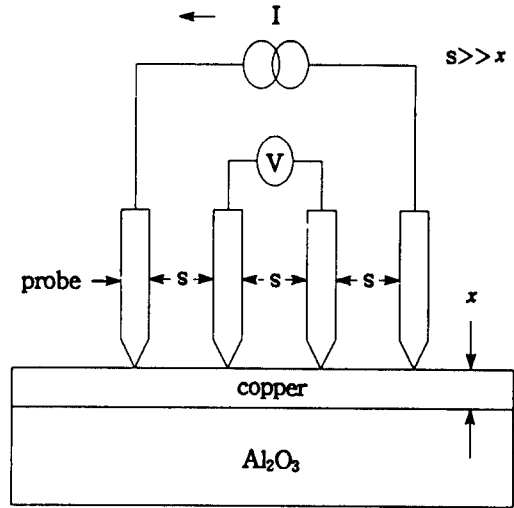


Fig. 2 Schematic diagram of sheet resistance measurement by four-point-probe

$$R_s = \frac{\bar{\rho}}{x} = 4.532 \left(\frac{V}{I} \right)$$

- 여기서, R_s = 면저항 [Ω/□]
- $\bar{\rho}$ = 비저항 [Ω · cm]
- V = 전압 [V]
- I = 전류 [A]
- x = 측두께 [cm]

本 실험에서는 CMT-SR 시리즈 V2.7을 사용하였으며 Probe사이의 간격은 40mil이고, 핀하중은 45 g/pin이며, 측정점은 중심을 기점으로 10 mm간격으로 원을 그려가며 9점을 측정하였다.

銅系화합물(Cu₂O, CuS)과 카오린의 성분변화에 따른 銅메탈라이징층의 접합강도를 시험하기 위하여 자체 제작한 3점 굽힘시험용 고정장치를 부착한 만능재료시험기(INSTRON사제 8032)에 의하여 실시하였다. 이때 燒成조건은 燒成온도 1000°C, 燒成시간 30분으로 하였으며, 3점 굽힘에 사용한 세라믹 재료로는 10×10×15 mm 크기의 96% 알루미나세라믹을 사용하였다.

銅메탈라이징층의 미세조직과 원소간의 확산거동을 주사식 전자현미경(SEM)과 EDAX로 관찰하여 세라믹과 銅메탈라이징층이 양극적으로 접합이 양호하게 이루어졌는지의 여부를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 銅메탈라이징층의 전기적 특성

銅系화합물 페이스트의 성분변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 조사한 결과, Cu₂O의 면저항 특성이 가장 양호하였으며, 다음으로 CuO, CuS, Cu순이었다. 또한, 메탈라이징 공정에 따른 면저항 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Fig.3은 銅系화합물(Cu₂O, CuO, CuS, Cu) 페이스트의 성분변화 및 燒成시간의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 나타낸 것이다.

모든 銅화합물이 15분 燒成시 가장 작은 면저항 값을 나타내었다. 이것은 燒成시간 15분 전에는 충분한 燒成이 이루어지지 않아 양호한 銅층이 형성되지 못하였으며, 燒成시간 15분以後에는 Al이 銅층으로 계속 확산해 음에 따라 銅층의 도전율을

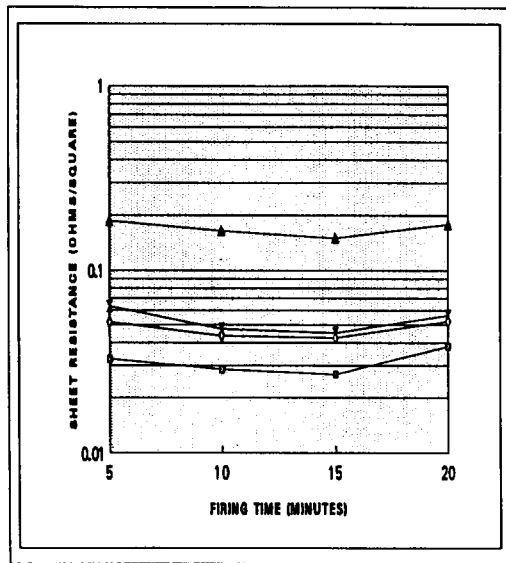
감소시킨 것으로 사료된다.

Fig.4는 銅系화합물 페이스트의 성분변화 및 燒成온도의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 나타낸 것이다.

CuO는 1000℃, Cu는 950℃에서 각각 가장 작은 면저항 값을 나타내었으며, 900℃까지는 燒成은 이루어지나, 접착력이 약하여 굽으면 銅층이 세라믹基板으로 부터 박리되었다. CuS의 경우는 850℃이하의 온도에서는 燒成이 이루어지지 않았으며, 850℃에서 가장 작은 면저항 값을 나타내었고 온도가 올라감에 따라 면저항 값이 커졌다.

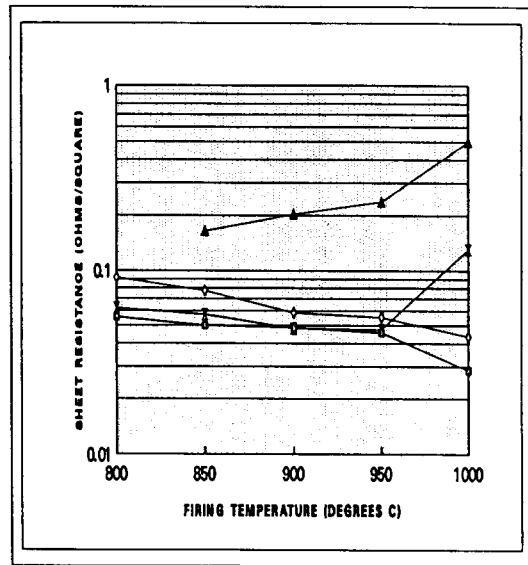
本 실험에 사용한 모든 銅화합물이 1000℃이상에서는 燒成되지 않고 페이스트가 응집된 상태로 형성되었으며, Cu₂O와 CuO는 燒成온도가 올라감에 따라 면저항 값이 작아졌고 Cu와 Cu는 오히려 커졌는데, 그 이유는 다음과 같다.

銅에는 극소량의 Au, Ag, Pb, Sb, S, O등의 불순물을 포함하고 있다. 銅내에 불순물이 포함되면 도전율이 저하되나, 산소만은 그 양이 적을 경우에는



PASTE	Cu ₂ O	CuO	Cu	CuS
FIRING TEMPERATURE	1000 ℃	1000 ℃	950 ℃	850 ℃
DEOXIDATION TIME	3 MIN.	3 MIN.	3 MIN.	3 MIN.
SYMBOL	- □ -	- ◇ -	- X -	- △ -

Fig. 3 Effect of firing times and kind of copper compounds on sheet resistance



PASTE	Cu ₂ O	CuO	Cu	CuS
FIRING TIME	10 MIN.	10 MIN.	10 MIN.	10 MIN.
DEOXIDATION TIME	3 MIN.	3 MIN.	3 MIN.	3 MIN.
SYMBOL	- □ -	- ◇ -	- X -	- △ -

Fig. 4 Effect of firing temperatures and kind of copper compounds on sheet resistance

銅의 도전율을 증가시킨다. 이는 銅층에 고용되어 있는 불순물들을 산화시켜 산화물로서 유리시키기 때문에 고용상태로 있을 때보다 도전성을 증가시키기 때문이다.

Fig.5는 銅系화합물 페이스트의 성분변화 및 환원시간의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 나타낸 것이다.

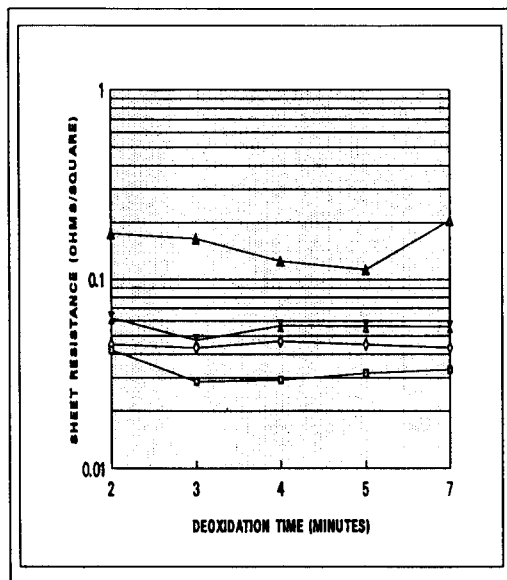
Cu_2O , CuO , Cu 의 경우는 3분 환원시 가장 작은 면저항 값을 나타내었으며 CuS 의 경우는 5분의 환원시 가장 작은 면저항 값을 나타내었다.

C. Berand와 V. Patrick등은 Cu_2O , CuO , Cu 와 Al_2O_3 간의 화학반응을 분말을 이용해서 검토한 결과 $350\sim 700^\circ C$ 에서 $CuAl_2O_4$ 가 형성되지만 Cu 가 Cu_2O 나 CuO 보다는 환원시키기 어렵다는 결론을 얻었다⁹⁻¹⁰⁾.

따라서 3분 정도에서 환원이 거의 이루어졌다 하더라도 Cu_2O , CuO , Cu 의 면저항 값은 각각 차이가 난다. 또한, CuS 의 경우 3분 환원시 가장 작

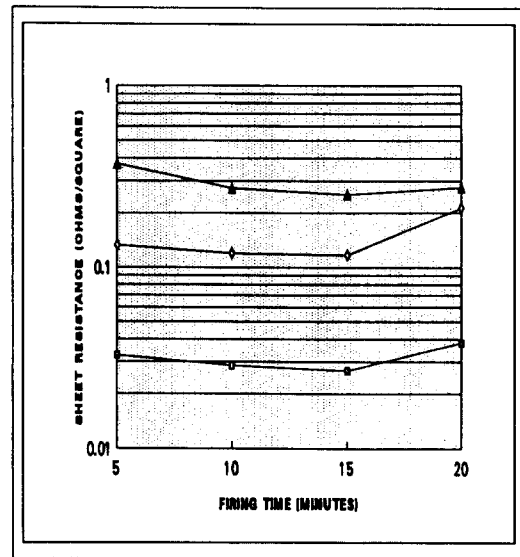
은 면저항 값이 나타나지 않고 환원시간이 5분까지 지연된 이유는, 燒成된 산화물은 CuO 가 Al 에 의해 환원되어 銅층이 형성되는데, CuS 의 경우에는 Al 이 銅층에 확산된다 하더라도 S 가 작용하여 다른 생성물이 생성될 수 있으므로 銅층의 환원이 늦어지고, 다른 생성물의 생성으로 인해 銅층의 도전율을 저하시켜 면저항 값이 커진 것으로 사료된다. 예비실험을 통하여 가장 작은 면저항 값이 얻어진 Cu_2O 의 경우는 접착력을 향상시키기 위하여 카오린을 첨가하여 페이스트상으로 제작한 후, Cu_2O 와 카오린의 성분변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 값을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

Cu_2O 분말에 카오린을 30% 혼합한 基板에서는 면저항 값의 오차가 심하고, 一部分에서는 면저항 값이 측정되지 않았다. 따라서 本 실험에서는 Cu_2O 분말에 카오린을 혼합하지 않은 경우와, 카오린을 10%, 20% 혼합한 실험 결과에 대하여 고찰하



PASTE	Cu_2O	CuO	Cu	CuS
FIRING TIME	10 MIN.	10 MIN.	10 MIN.	10 MIN.
FIRING TEMPERATURE	1000 $^\circ C$	1000 $^\circ C$	950 $^\circ C$	850 $^\circ C$
SYMBOL	- □ -	- ◇ -	- X -	- △ -

Fig. 5 Effect of deoxidation times and kind of copper compounds on sheet resistance



PASTE	Cu_2O	Cu_2O	Cu_2O
KAOLIN CONTENT	0 %	10 %	20 %
FIRING TEMPERATURE	1000 $^\circ C$	1000 $^\circ C$	950 $^\circ C$
DEOXIDATION TIME	3 MIN.	3 MIN.	3 MIN.
SYMBOL	- □ -	- ◇ -	- △ -

Fig. 6 Effect of firing times and kaolin contents on sheet resistance

였다.

Fig.6은 Cu₂O와 카오린의 성분변화 및 燒成시간의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 나타낸 것이다. 카오린의 함량이 많아짐에 따라 면저항 값은 증가하였으며 카오린의 함량에 관계없이 燒成시간이 경과함에 따라 면저항 값은 감소하여 15분 燒成時 가장 작은 면저항 값을 나타내었고, 燒成시간이 길어짐에 따라 면저항 값이 커지는 경향을 나타내었다.

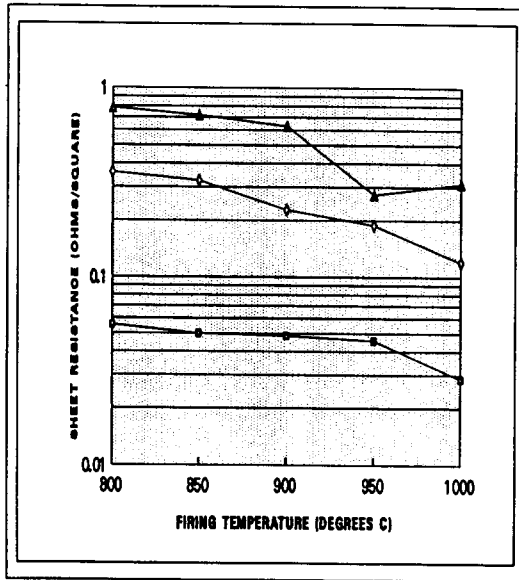
Fig.7은 Cu₂O와 카오린의 성분변화 및 燒成온도의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 나타낸 것이다.

예비 실험을 통하여 銅의 용점인 1083℃를 기준으로 실험한 결과, 1060℃ 이상에서는 페이스트 자체가 응집된 상태로 나타났으며, 1083℃에서 1060℃까지 燒成온도를 낮추어 가며 실험한 결과, 응집된 덩어리가 점점 작아지면서, 결국 Cu와 O의 공정온도인 1060℃이하에서 銅메탈라이징층이 형성

되나, 표면이 일부 응집되어 매끄럽지 못하였다. 따라서, 가장 양호한 銅메탈라이징층이 형성되는 燒成온도는 1000℃라는 것이 확인되었다. 카오린 함량이 20%일 경우, 1000℃에서 면저항 값이 약간 높아지는데, 이것은 앞서서도 擧論한 바와 같이 카오린의 함량이 많아지고 燒成 온도가 높아짐에 따라 유리질의 비율이 증대하여 銅층의 도전율을 떨어뜨린 것으로 사료된다.

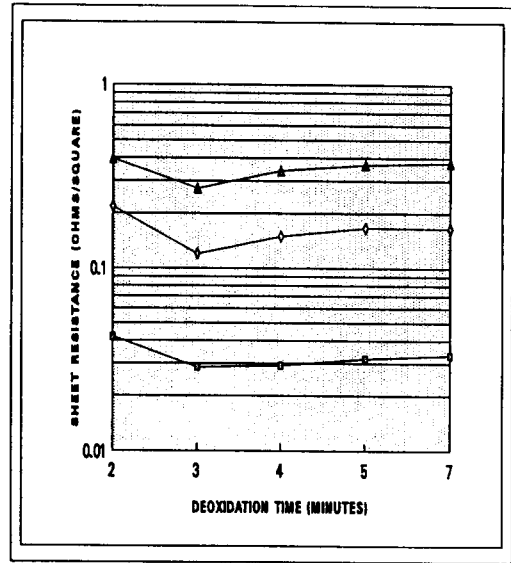
Fig.8은 Cu₂O와 카오린의 성분변화 및 환원시간의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 나타낸 것이다.

燒成처리가 끝난 銅층은 아직 산화물 상태이므로 세라믹 표면에 銅메탈라이징층을 형성시키기 위하여 환원처리를 실시한 결과, 카오린의 함량에 관계없이 3분 환원시 가장 작은 면저항 값이 얻어졌고 환원시간이 길어짐에 따라 조금씩 면저항 값이 높아짐을 알 수 있다.



PASTE	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ O
KAOLIN CONTENT	0 %	10 %	20 %
FIRING TIME	10 MIN.	10 MIN.	10 MIN.
DEOXIDATION TIME	3 MIN.	3 MIN.	3 MIN.
SYMBOL	- □ -	- ◇ -	- △ -

Fig. 7 Effect of firing temperatures and kaolin contents on sheet resistance



PASTE	Cu ₂ O	Cu ₂ O	Cu ₂ O
KAOLIN CONTENT	0 %	10 %	20 %
FIRING TIME	10 MIN.	10 MIN.	10 MIN.
FIRING TEMPERATURE	1000 °C	1000 °C	950 °C
SYMBOL	- □ -	- ◇ -	- △ -

Fig. 8 Effect of deoxidation times and kaolin contents on sheet resistance

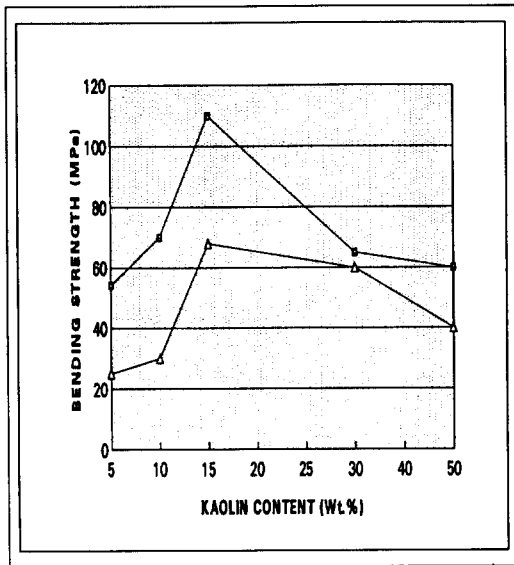
3.2 銅메탈라이징층의 기계적 특성

Fig.9는 3점 굽힘시험법에 의하여 접합부의 강도를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

Cu₂O와 CuS분말에 카오린을 혼합하였을 경우가, 카오린을 혼합하지 않았을 경우보다 비교적 접합강도가 높다는 것을 알 수 있는데, 이것은 카오린을 첨가함으로써 젖음성이 향상되고, 침투깊이가 깊어졌기 때문이다.

또한, Cu₂O가 CuS보다 접합강도가 더 높으며, 카오린을 15% 혼합하였을 때가 접합강도가 가장 양호하다는 것을 알 수 있는데, 이것은 카오린을 첨가함으로써 Cu층과 세라믹층과의 젖음성 및 접합강도를 향상시키지만, 카오린의 첨가량이 많아지게 되면 젖음성은 양호하나 燒成층에 함유된 유리질의 비율이 증가하여, 燒成층 자체의 강도를 저하시킨다.

계면의 미세조직은 주사식 전자현미경(SEM,



PASTE	Cu ₂ O	CuS
FIRING TIME	30 MIN.	30 MIN.
FIRING TEMPERATURE	1100 °C	1100 °C
SYMBOL	- □ -	- △ -

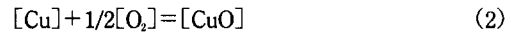
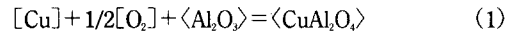
Fig. 9 Effect of kaolin contents on bending strength of metallizing layer

JEOL社, JSM-5400)으로 5000배의 배율로 동일하게 관찰하였다.

Cu₂O는 Al₂O₃와 계면반응이 생겨 CuAl₂O₄를 형성하며, 이때 생성된 CuAl₂O₄는 600°C이상의 온도에서 분해되어, Al₂O₃와 CuO로 되고, 이때 CuO는 Cu층에 확산된 Al이 환원과정을 통해 CuO를 환원 시킴으로써 Cu층이 형성된다¹¹⁾.

Cu₂O와 Al₂O₃의 계면반응은 800°C이하에서는 CuAl₂O₄가 생성되지 않는다고 알려져 있지만, Cu₂O-CuO-Al₂O₃계의 열역학적 검토로부터 CuAl₂O₄는 612°C이상에서는 안정하게 생성된다. 단 저온에 있어서는 고상반응의 진행이 늦어지기 때문에 잘 확인하기 어려운 것으로 보고되고 있다¹²⁻¹³⁾.

CuAl₂O₄의 형성을 화학반응식으로 나타내면 다음과 같다.



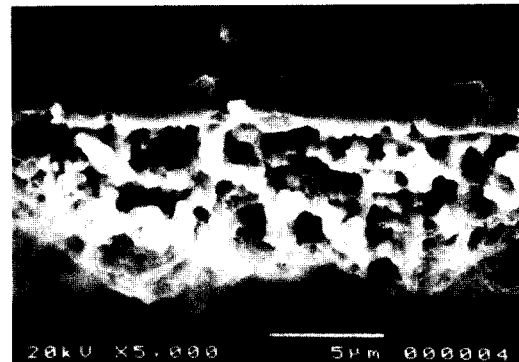
$$\Delta G^\circ = 1.57 \times 10^{-6} + 1.17T \ln T - 4.86 \times 10^{-3} T^{-2} - 4.18 \times 10^4 T^{-1} + 104.3T \text{ (J/mol)} \quad (3)$$



ΔG° : Standard Gibbs energy change of reaction

T : Thermodynamic temperature

Photo.1은 Cu₂O페이스트를 사용하여 메탈라이징 한 후, 알루미나세라믹과 銅메탈라이징층의 단면을 SEM에 의하여 관찰한 조직사진이다.



PASTE	Cu ₂ O
KAOLIN CONTENT	0 %
FIRING TIME	10 MIN.
DEOXIDATION TIME	3 MIN.
FIRING TEMPERATURE	1000 °C

Photo. 1 SEM photograph of Cu₂O metallizing layer

Cu₂O와 Al₂O₃의 계면반응에 의하여 반응층이 형성되었으며 알루미늄세라믹 기판과銅메탈라이징층 사이의 계면이 명확하지 않은 것으로 보아 세라믹 기판위에 양호한銅층이 형성되었음을 알 수 있었다.

Photo.2와 Photo.3은 Cu₂O분말에 카오린을 각각 10%와 20% 혼합한 페이스트를 사용하여 메탈라이징한 후, 알루미늄세라믹과銅메탈라이징층의 단면을 SEM에 의하여 관찰한 조직사진이다.

카오린의 함량을 10%와 20%로 달리하여 메탈라이징한銅층의 미세조직을 관찰한 결과, Cu₂O만을

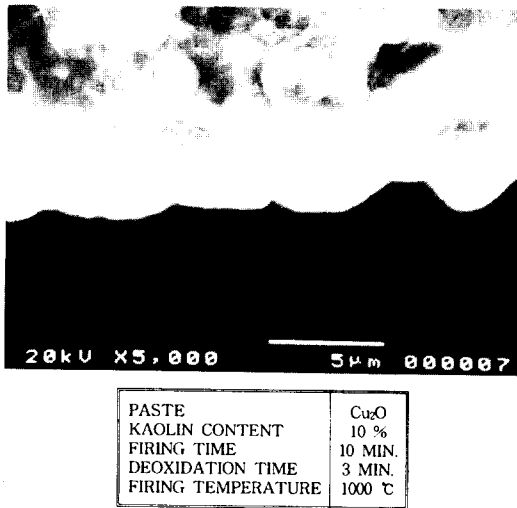


Photo. 2 SEM photograph of Cu₂O metallizing layer

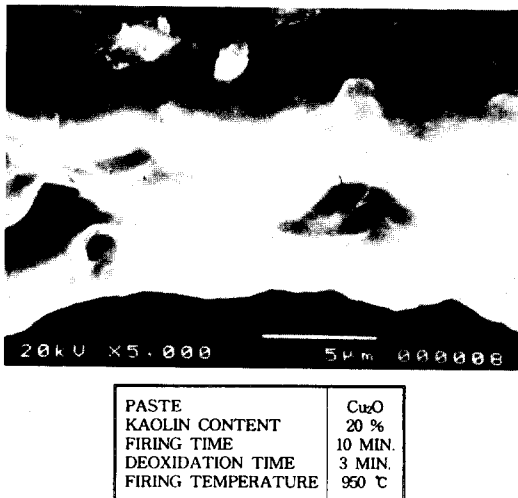


Photo. 3 SEM photograph of Cu₂O metallizing layer

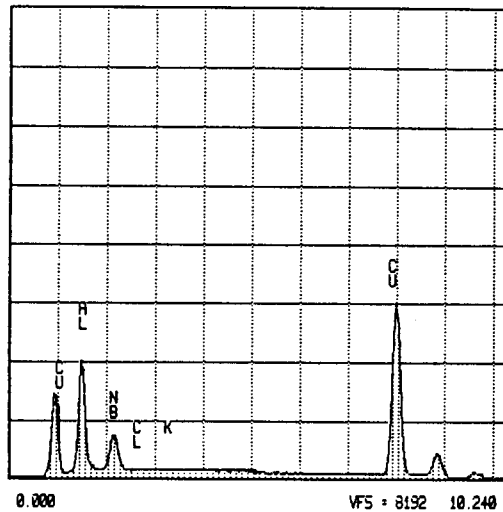
페이스트로 만들어 燒成한 결과보다는 카오린을 혼합한 페이스트를 燒成한 결과가 결정입자가 아주 미세하게 분포되어 있었으며 젖음성을 양호하게 하여 알루미늄층과銅층의 구분이 거의 없게 됨을 알 수 있었다.

Fig.10과 Fig.11은 Cu₂O페이스트를 메탈라이징한 후, 계면으로 부터 약 2µm떨어진 거리에서 Cu₂O층과 Al₂O₃층을 EDAX분석한 결과이다.

Fig.12는 Cu₂O분말에 카오린을 10% 혼합한 페이스트를 메탈라이징한 후, 계면으로 부터 약 2µm떨어진 거리에서 Al₂O₃층을 EDAX분석한 결과이다.

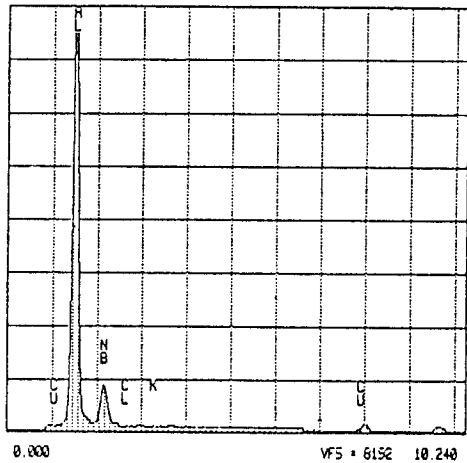
이상의 Fig.10과 Fig.11및 Fig.12의 결과에 의하면 카오린의 첨가없이 Cu₂O페이스트만을 메탈라이징한 경우의 EDAX 결과는 Al₂O₃층으로의 Cu의 확산이 다소 일어났으나 카오린을 첨가하여 메탈라이징한 경우의 EDAX 결과는 Al₂O₃층으로의 Cu나 Si의 확산이 많이 일어났음을 알 수 있었다.

이 실험결과로 침투깊이는 카오린의 혼합량에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으며,



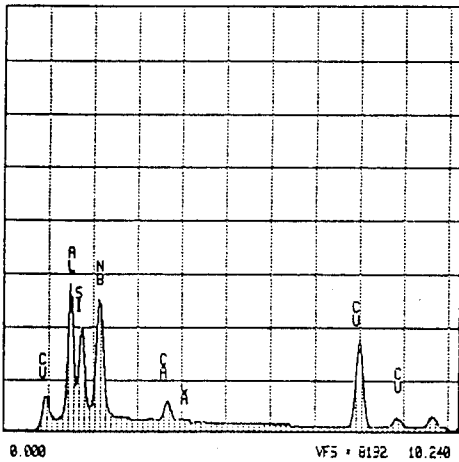
PASTE	Cu ₂ O
KAOLIN CONTENT	0 %
FIRING TIME	10 MIN.
DEOXIDATION TIME	3 MIN.
FIRING TEMPERATURE	1000 °C

Fig. 10 EDAX analysis of copper layer



PASTE	Cu_2O
KAOLIN CONTENT	0 %
FIRING TIME	10 MIN.
DEOXIDATION TIME	3 MIN.
FIRING TEMPERATURE	1000 °C

Fig. 11 EDAX analysis of Al_2O_3 layer



PASTE	Cu_2O
KAOLIN CONTENT	10 %
FIRING TIME	10 MIN.
DEOXIDATION TIME	3 MIN.
FIRING TEMPERATURE	1000 °C

Fig. 12 EDAX analysis of Al_2O_3 layer

카오린의 함량을 많이 할수록 확산이 많이 일어나 Al_2O_3 층으로의 침투깊이가 깊어짐을 확인할 수 있었으나, 카오린의 함량이 많아짐에 따라 유리질의 배율이 증대하여 燒成층 자체의 강도를 저하시키고 면저항 값을 높아지게 한다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

금속의 복합화 기술의 하나인 세라믹 표면의 銅메탈라이징법을 개발하기 위하여 銅系화합물(Cu_2O , CuO , CuS , Cu)을 사용하여 카오린의 혼합량을 변화시킨 페이스트를 자체 제조한 후, 스크린 인쇄법에 의하여 세라믹 표면에 도포하고, 메탈라이징공정을 통하여, 최적의 면저항 값이 얻어지는 燒成시간, 燒成온도, 환원시간을 찾아내었다. 또한, 이러한 조건에서 얻어진 銅메탈라이징층에 대한 전기적 특성과 기계적특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al_2O_3 세라믹 표면에 페이스트상의 銅系화합물을 스크린인쇄법에 의하여 인쇄한 세라믹 基板을 대기중에서 燒成하여 환원과정을 통함으로써 銅메탈라이징층을 형성할 수 있다.

2. 銅系화합물(Cu_2O , CuO , CuS , Cu)을 사용하여 각각의 페이스트를 메탈라이징공정을 통하여 실험한 결과, 가장 작은 면저항 값이 얻어진 페이스트는 Cu_2O 였으며, 그 때의 燒成시간은 15분, 燒成온도는 $1000^{\circ}C$, 환원시간은 3분이었다.

3. 카오린이 첨가됨에 따라 미세조직은 더욱 치밀해지고 침투깊이도 깊어지나, 카오린의 함량이 많아지면 유리질의 배율이 증대하여, 燒成층 자체의 강도가 저하하고 면저항 값도 커지는 것을 확인하였다.

4. Al_2O_3 세라믹과 銅系화합물과의 銅메탈라이징층을 주사식 전자현미경(SEM)과 EDAX로 미세조직 및 원소확산 거동을 관찰한 결과, 세라믹과 銅메탈라이징층 사이에 Al과 Cu원소의 상호확산에 의하여 접합이 이루어졌음을 확인하였다.

5. 현재 세라믹 회로 기판용 페이스트로 많이 사용하고 있는 Ag/Pd계나 Ag/Pt계를 사용하는 대신에, Cu페이스트를 사용하여 대기중에서 銅메탈라이징층을 형성시킴으로써 간단한 설비조건과 저렴한 가격으로 세라믹 회로 기판을 제작할 수 있다.

5. 응용

본 연구에서는 이상의 연구결과를 바탕으로 Cu 페이스트를 사용하여 대기중에서 燒成함으로써 단순한 공정과 저렴한 가격으로 Photo.4와 같은 Oscillator의 제작을 시도하였다.

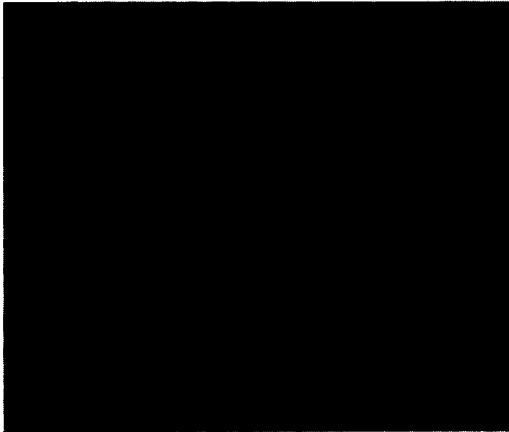


Photo. 4 Photograph of the oscillator manufactured by copper metallizing method

참고 문헌

1. 牧口利貞外：新素材ハンドブック，丸善株式會

- 社, p.170~171(1988)
2. 香川豊, 八田博志：セラミックス基複合材料, アグネ承風社, p.50~51(1990)
3. 総合技術センタ：セラミックス 코팅 기술, p.63(1984)
4. 河野昌：表面技術總覽, 廣信社, p.396(1983)
5. 鈴木曉男：セラミックスと金屬の接合 第2號, セ라ミックスと金屬相互の表面 被覆法, p.113(1988)
6. 大工試ニュース：“銅メタライズ法の 開發と應用”, 29--5, p.1~2(1985)
7. 江畑儀弘, 木下實：“阪工試法による セ라ミックスの接合”, 化學と工業, 38, p.668~669(1985)
8. Journal of ISHM-KOREA, Vol.1, No.1, p.69~70 (1994)
9. C. Berand, M. Courbiere, C. Esnouf, D. Juve and D. Trehenx : J. Mat. Sci., 24, p.4545(1989)
10. V. Patrick and G. Gavalas : J. Am. Ceram. Soc., 73, p.358(1990)
11. C. G. Levi, G. J. Abbaschian and R. Mehrabian : Met. Trans., 10A, p.1491(1978)
12. K. T. Jacob and C. B. Alcock : J. Am. Ceram. Soc., 58, p.192(1975)
13. 岩本信也, 順賀唯知：セラミックス接合工學, p. 68(1990)