

전자부품용 메탈라이즈드 알루미나 세라믹스의 미세구조 제어

조 범 래

계명대학교 공학부 재료공학전공

Microstructure Control of Metallized Alumina Ceramics for Electronic Devices

Bum-Rae Cho

Department of Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701

(2001년 월 일 받음, 2001년 월 일 최종수정본 받음)

Abstract Composition effects on microstructure and metallizing properties of the alumina sintered body were evaluated to develop the metallized alumina tubes having superior properties for electronic devices. SEM observation revealed that resultant micrographs and fractographs were varied with composition change of additives and SiO₂-rich specimens showed better microstructural characteristics with uniform distribution of fine and round particles than other CaO-rich or MgO-rich ones. The resultant interfacial microstructure of the SiO₂-rich metallized alumina tubes also showed good metallizing properties with no defects between layers and uniform thickness of metallizing layer.

Key words : metallizing, alumina tube, gapless varistor, screen printing

1. 서 론

전자산업의 발전과 더불어 전자부품용 소재에 대한 보다 엄격한 물리화학적 물성들이 요구되므로 전자부품용 소재로서 세라믹스의 역할이 급속히 확대되고 있다. 특히 팩스, 모뎀, Cable TV 접촉단자, 이동통신용 전화기 등 통신용 전자부품에 널리 사용되고 있는 세라믹 튜브는 그 기능 특성상 고도의 기밀성, 절연성, 내열 충격성이 요구되어 세라믹소재 제조공정기술 뿐 아니라 환원소결방법에 의한 금속과의 접합기술이^{1~3)} 요구되는 고급 신소재 생산기반기술로 인식되고 있다. 따라서 전자부품용 세라믹 튜브의 생산기반 기술 및 요소기술을 자체개발함으로써 유사한 기능의 진공 차단기용 튜브와 같은 각종 세라믹 튜브, 마그네트론용 세라믹 부품 등의 개발을 위한 생산기반 기술이 확립될 뿐 아니라 활용이 확대되고 있는 전자부품소재로서의 각종 세라믹스 소재들의 다양화를 이룩할 수 있다.

또한 전자부품의 사용환경이 점차 가혹해지고 금속과 세라믹의 장점들 모두 갖춘 소재의 필요성이 절실해짐에 따라 기계적 강도, 전기절연성, 내열성, 유전특성 및 화학적 안정성이 우수한 세라믹스들과 금속과의 접합기술이 중요한 연구의 대상이 되고 있다. 현재 사용되고 있는 세라믹 소재 중 알루미나는 내식성, 내열충격성, 화학적 안정성, 절연성 등을 가지고 있으면서도 일반적인 방법으로 비교적 고밀도의 소결체를 얻을 수 있기 때문에 전기·전자용 부품소재로서 폭 넓게 이용되고 있다. 그러나 알루미나는 큰 음전하를 가지는 산소원자를 포함하고 있으며 금속과의 접합 시 금속이 가지고 있는 전자운과의 반발력 때문에 메탈라이징 공정을 통하여 금속과 접합하고 있다.^{4,5)} 이러한 세라믹 부품 중

무간격 배리스터(gapless varistor)용 세라믹 튜브 역시 알루미나와 금속과의 접합이 필수적이거나 메탈라이징이 가능한 세라믹 조성 설계기술과 공정기술 등이 부족하여 이에 대한 연구가 시급한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 조성설계를 달리하여 알루미나 튜브를 성형 및 소결하고 이를 메탈라이징하여 제조된 무간격 배리스터용 알루미나 튜브의 미세구조 변화 및 금속과의 접합성을 관찰하여 가장 적절한 조성설계를 확립함으로써 전기 전자산업에 널리 사용되고 있는 핵심부품 중의 하나인 내전압성, 절연성, 기밀성, 내열충격성 등이 우수하고 메탈라이징이 효율적으로 수행될 수 있는 알루미나 세라믹 튜브의 개발 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 알루미나는 일본 스미토모사의 AM-21이었으며, MgO와 CaO의 소스로 탈크와 탄산칼슘을 각각 사용하였다. 사용된 원료는 입도분석과 ICP와 XRD를 이용한 정량분석 및 정성분석을 실시하고 이를 기초로 Table 1과 같이 5가지 타입의 원료조성을 선택하였다.

설계된 원료조성에 따라 원료를 유효 성분(Al₂O₃, SiO₂, CaO, MgO) 기준 120g으로 조절하여 혼합 후 AM21의 평균입도가 2~3 μ m 정도임을 고려하여 24시간 불밀하여 혼합분말의 평균입도가 3 μ m 내외가 되도록 하였으며, 밀링 후 건조와 유발분쇄를 실시하고 적절하게 체가름하였다.

체가름된 혼합분말을 분무건조하여 얻어진 알루미나 분말을 튜브형 몰드에 넣고 뉴톤프레스를 사용하여 2ton/cm²의 압력으로 가압성형하였다. 분말 장입량은 소결 수축을 고려하여 소결 후 시험편의 높이가 4mm 정도가 되도록 결

Table 1. Various composition designs developed for metalized alumina tube

sample no.	compo.	Al ₂ O ₃ (wt.%)	SiO ₂ (wt.%)	CaO(wt.%)	MgO(wt.%)
1		91	Ha	L ^c	L ^c
2		88	Mb	H ^a	L ^c
3		88	Mb	L ^c	H ^a
4		88	Ha	L ^c	M ^b
5		85	Mb	M ^b	H ^a

^ahigh content, ^bmedium content, ^clow content

Table 2. Results of particle size analysis

Materials	AM21	Talc	CaCO ₃	SiO ₂
Ave. size(μm)	3.0	8.14	3.95	50.15

Table 3. Results of ICP analysis

compo. materials	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO(%)	CaO(%)	Na ₂ O(%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	etc.(%)
AM21	99.77	0.08	-	-	0.02	0.03	-	0.10
Talc	0.10	59.21	32.48	0.24	0.01	0.07	0.01	7.88
CaCO ₃	-	-	-	55.32	-	-	-	44.68
SiO ₂	-	86.92	-	-	-	-	-	13.08

정하였으며, 성형 후 성형체의 평균높이는 4.76mm, 평균밀도는 2.32g/cm³로 측정되었다. 이후 적절하게 건조된 시편들을 각 배치당 14개씩 2개 그룹으로 나누어 소결로에 장입 후 1600℃에서 2.5시간 동안 2회에 걸쳐 소결하였다.^{6~9)}

메탈라이징용 금속페이스트는 일본 고순도 화학사의 평균 입도가 0.7μm, 1.5μm, 2~3μm인 Mo분말, 2~3μm인 Mn분말을 사용하여 제조하였고, 세라믹 소결체 위에 5면이 동시에 인쇄될 수 있도록 적절한 치구를 만들어 인쇄하였다. 인쇄된 시편은 상온에서 약 30분간 유지하여 인쇄된 막이 평활하게 된 후 건조기를 이용하여 건조하였다. 건조된 시편은 Bell Jar 타입 소결로를 이용하여 환원소결법에 의하여 적절하게 환원소결시켰으며, 환원소결 후 시편을 이온수로 깨끗이 세척하고 일정온도로 유지된 팔라듐 성분의 활성화조에 담구어 메탈라이징 면을 활성화시켰다. 활성화된 시편은 다시 니켈-보론 성분의 전처리조에서 메탈라이징 면에 3~5μm 두께로 니켈-보론 합금 코팅하였으며, 코팅 후 시편의 니켈 층에 존재하고있는 잔유응력을 제거하기 위하여 시편을 분위기로에 장입하고 수소분위기 하에서 900℃에서 30분간 유지한 후 냉각하였다.

각기 다른 조성설계에 따라 제조된 알루미늄 소결체의 미세구조 및 파단면 관찰과 메탈라이징된 알루미늄 튜브의 계면조직 관찰을 위하여 주사전자현미경을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

사용된 원료의 입도분석과 ICP를 이용한 정량분석 결과는 Table 2과 Table 3에서 보여주고 있으며, 그림 1은 각

원료에 대한 XRD 정성분석 결과를 보여주고 있다. XRD 정성분석의 경우 특별한 원료조성 이외의 이물질로 판단되는 작은 피크가 나타나고 있으나 매우 미량으로 실험결과에 큰 영향을 미치지 않으리라 판단되었다.

그림 2는 Table 1에서와 같이 각기 다르게 설계된 5 타입의 조성에 의해서 제조된 무간격 배리스터용 알루미늄 튜브의 미세구조와 파단면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 보여주고 있다.¹⁰⁾ 타 시편과 비교하여 SiO₂ 함량이 상대적으로 많이 포함되고 CaO와 MgO가 미량 첨가된 그림 2(a)의 경우 전체적으로 입경이 작고 둥근 결정립들이 균일하게 분포하고 있는 미세구조를 보여주고 있으며, 파단면의 경우 파면의 요철이 많고 관찰되는 기공의 크기가 매우 작은 것을 알 수 있다. 이에 비하여 SiO₂가 소량 첨가되고 CaO가 상대적으로 많이 첨가된 그림 2(b)의 경우에는 전체적으로 입경이 크고 거친 결정립과 함께 물라이트 형태와 유사한 육각 판상의 조대한 결정립을 가지고 있으며, 부분적으로 큰 기공들이 관찰되는 파단면을 나타내고 있다. SiO₂와 CaO 함량에 비하여 MgO 함량이 많은 그림 2(c)의 경우에는 각이 진 크고 작은 결정립들이 혼재된 미세구조를 보여주고 있으며, 파단면에 있어 그림 2(b)에서 발견되는 기공과 비슷하거나 조금 작은 기공들이 관찰되고 있다. 그림 2(a)의 시편과 비교하여 상대적으로 적은 양의 Al₂O₃가 포함되어 있으나 같은 함량의 SiO₂가 첨가된 그림 2(d)의 경우 다른 시편과 비교하여 전체적으로 입경이 크고 고르며 둥근 형태와 함께 약간 각이 진 형태의 결정립들을 가지는 미세구조를 보여주고 있으며, 파단면에 있어 그

림 2(a)의 경우보다는 적지만 그 외의 시편과 비교하여 요철이 많은 편이고 크기가 큰 기공들이 존재하고 있다. 그림 2(c)의 시편과 비교하여 같은 양의 MgO를 포함하고 있으나 조금 더 많은 양의 CaO를 포함하고 있는 그림 2(e)의 경우에는 그림 2(c)의 미세구조와 유사한 조대한 판상 결정립 사이에 1 μ m내외의 미세한 결정립들이 분포하고 있으

며, 파단면 역시 균대균대 큰 기공들이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이러한 미세구조 특징은 타 시편의 조성과의 비교하여 볼 때 상대적으로 많이 첨가된 MgO에 기인하는 것으로 여겨지며, 결과적으로 SiO₂의 함량이 다른 첨가제와 비교하여 현저히 작으면서 상대적으로 CaO 함량이 높으면 그림 2(b) 같은 미세구조가 나타나며, MgO의 함량이 높으면

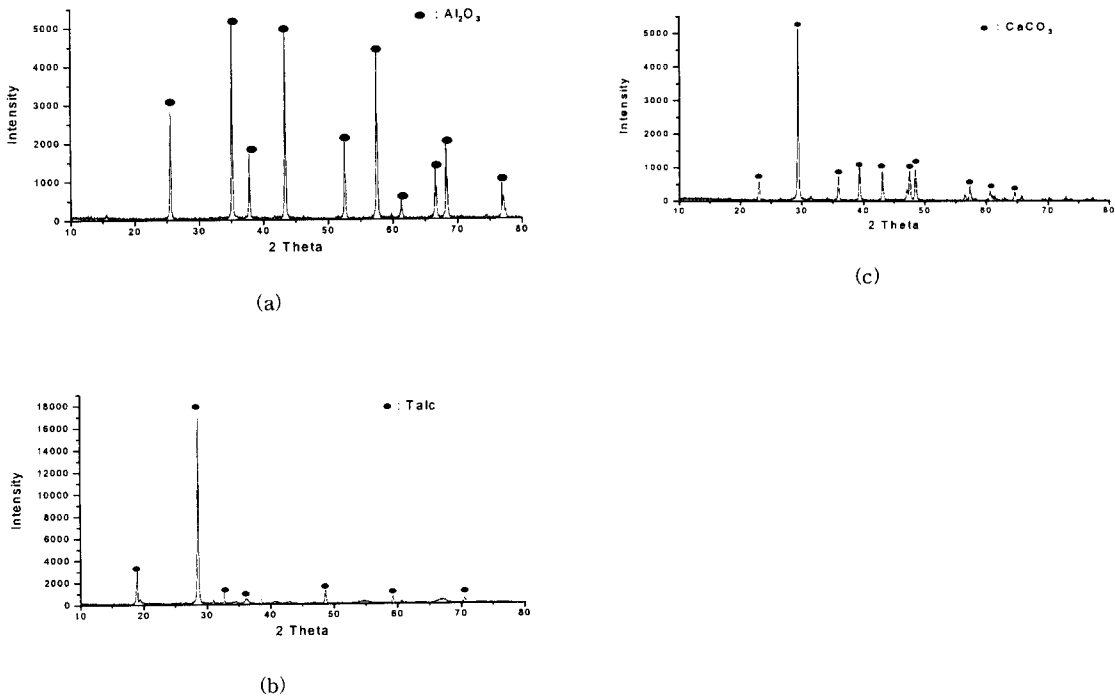


Fig. 1. X-ray diffractograms of (a) AM21, (b) Talc and (c) CaCO₃

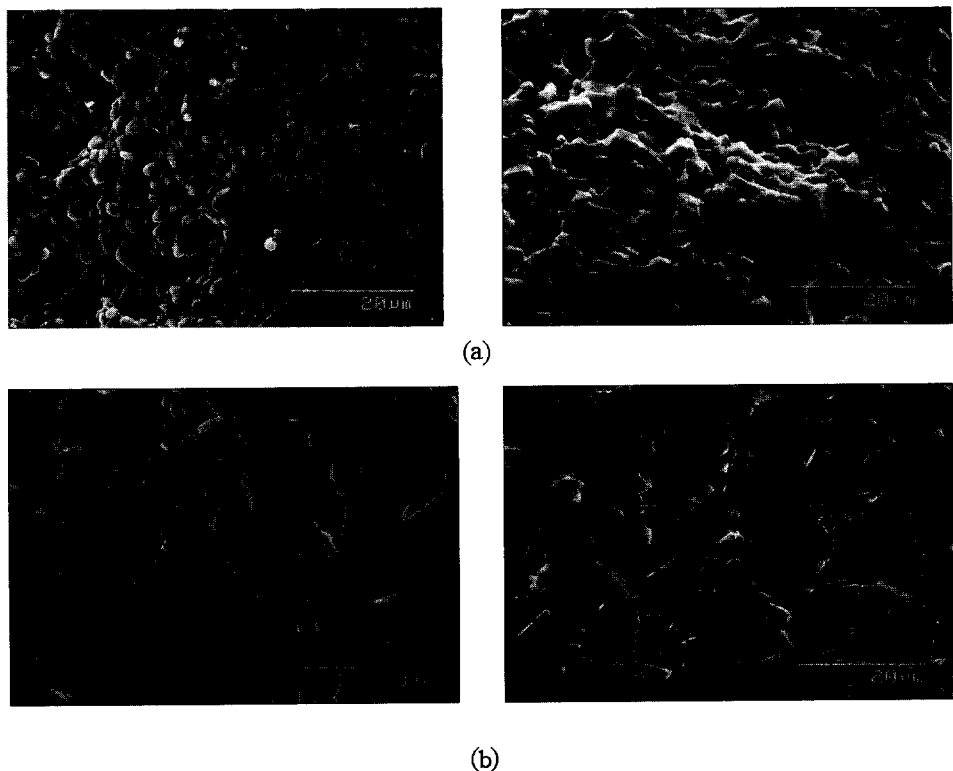
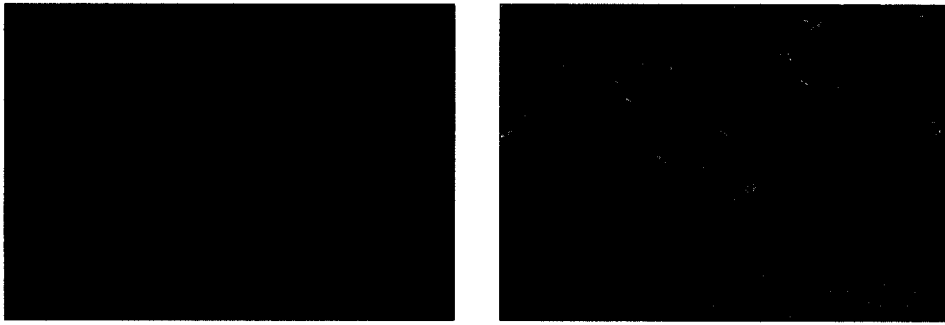
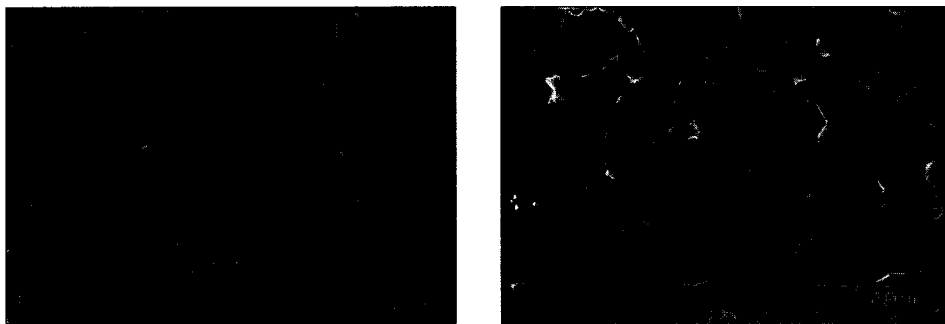


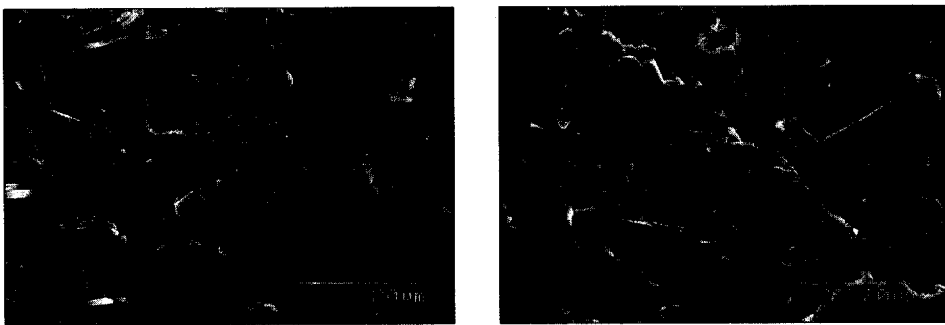
Fig. 2. SEM micrographs of (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, (d) sample 4, (e) sample 5 and (f) reference sample (left: surfaces, right: fracture surfaces)



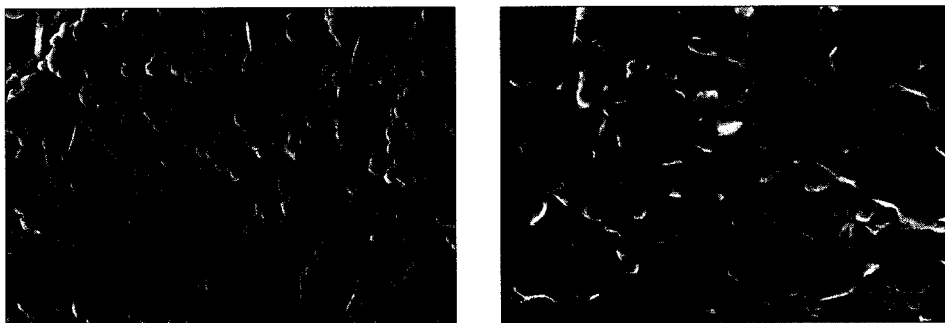
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 2. continued

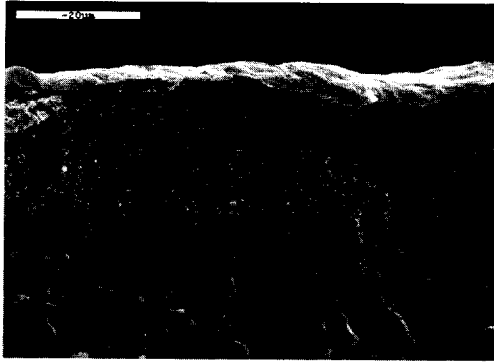


Fig. 3 SEM micrographs around the interface of the metallized alumina tube

각이 진 크고 작은 결정립들이 혼재하는 미세구조가 생기는 것으로 판단되었다. 그림 2(f)는 상용되고 있는 외국산 배리스터용 알루미늄 튜브의 미세구조 및 파단면 사진으로 관찰되는 바와 같이 입경이 큰 결정립들이 부분적으로 존재하고 있으나 전체적으로 균일하게 분포되어 있으며 파면이 깨끗한 것으로 미루어 양호한 액상소결이 이루어졌음을 알 수 있으며, 본 실험에서 제조된 시편들과 비교시 SiO_2 의 함량이 상대적으로 높았던 그림 2(a)와 그림 2(d) 시편에서 나타나는 미세구조와 유사하다고 판단되었다. 이와 같은 사실로 미루어 양호한 메탈라이징용 알루미늄 소지를 제조하기 위해서는 충분한 SiO_2 의 공급이 중요하다는 사실을 뒷받침하고 있으며, 이와 같은 결과는 이미 보고된 여러 논문 결과와 일치하였다.^{11,12)}

그림 3은 가장 안정된 미세구조를 보이는 조성설계에 따라 제조된 시편을 메탈라이징한 후 니켈코팅시킨 알루미늄 튜브의 알루미늄층과 메탈라이징층 계면 부근을 관찰한 주사전자현미경 사진으로 그림에서 관찰되는 바와 같이 약 $30\mu\text{m}$ 정도의 두께를 가지는 메탈라이징층과 $5\mu\text{m}$ 내외의 입경을 가진 작은 결정립들이 치밀하게 분포되어 있는 알루미늄 나층 사이의 계면이 명확하게 구별되며, 계면 부근에서 기공이나 불순물과 같은 결함이 존재하지 않은 완벽한 계면상태를 보여주고 있다. 또한 입자들이 치밀하게 분포되어 있는 메탈라이징층 위에 $2\sim 5\mu\text{m}$ 정도로 균일한 두께로 코팅된 니켈 전극층 사이의 계면상태 역시 어떠한 결함도 발견되지 않으며, 메탈라이징층 내로 코팅재가 침투되거나 확산된 흔적이 발견되지 않는 매우 양호한 상태임을 알 수 있다.

4. 결 론

각기 다른 조성설계에 따라 제조된 알루미늄 튜브의 표면

및 파단면은 원료조성의 변화에 따라 다양한 미세구조를 보였다. SiO_2 함량이 다른 첨가제보다 현저히 작으면서 CaO 함량이 높으면 조대한 판상 결정립을 가지는 미세구조가 우세하였으며, 상대적으로 MgO 함량이 높으면 조대한 결정립과 미세한 결정립들이 혼재하는 형상의 미세구조를 가지는 양상을 보였다. 다른 첨가제에 비해 SiO_2 의 양이 상대적으로 많이 포함된 시편의 경우에서 가장 양호한 소결 결과를 얻을 수 있어 가장 적절한 조성설계로 판단되었다. 가장 적절하다고 판단된 조성설계에 따라 제조된 알루미늄 튜브를 메탈라이징하였을 때 메탈라이징층의 두께가 매우 일정하고 균일한 입자분포를 가지고 있었으며, 계면에 있어서도 기공이 없는 매우 치밀한 계면조직을 보여주고 있어 이는 사용된 페이스트의 점도, 인쇄 및 건조조건, 환원소결조건, 니켈전극처리조건 등 전체적으로 최적의 조건에서 메탈라이징이 이루어졌다고 판단되었다.

참 고 문 헌

1. J.T. Klomp, Am. Ceram. Soc. Bull., **51** (9), 683 (1972)
2. M.E. Twentymann and P. Popper, J. Matl. Sci., **10**, 765 (1975)
3. H. Palmour, J. Electrochemical Soc., **102**(7), 160 (1955)
4. R.G. Frey and J.W. Halloran, J. Am. Ceram. Soc., **67** (3), 199 (1984)
5. J.T. Klomp and T.P.J. Botden, Am. Ceram. Soc. Bull., **49**(2), 204 (1970)
6. R.A. Dimilia and J.S. Reed, Am. Ceram. Soc. Bull., **62** (4), 484 (1983)
7. J.S. Reed and R.B. Runk, "Ceramic Fabrication Processes", Academic Press, New York, 71 (1976)
8. J. Zheng and J.S. Reed, J. Am. Ceram. Soc., **71** (11), 456 (1988)
9. J. Zheng and J.S. Reed, Am. Ceram. Soc. Bull., **71** (9), 1410 (1992)
10. Y.D. Shin and I.C. Cho, "Encyclopedia of Ceramics Microstructure by SEM", cheong Media, **3**, 70 (2001)
11. E.P. Denton and H. Rawson, Trans. Brit. Ceram. Soc., **59**(2), 25 (1960)
12. J. Zheng and J.S. Reed, J. Am. Ceram. Soc., **72**(5), 810 (1989)