

Al₂O₃/Cu 접합에서 Metallizing paste의 조성이 접합강도에 미치는 영향

윤 중 혁^{*,†} · 박 현 균^{*}

^{*}한국산업기술대학교 신소재공학과

The Effect of the Composition of Metallizing Paste on the Bonding Strength in the Joining of Al₂O₃ to Cu

Jong-Hyuk Yoon^{*,†} and Hyun Gyoon Park^{*}

^{*}Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University,
Siheung-Si 429-793, Korea

[†]Corresponding author : yjonghyuk@kdiwin.com

(Received October 29, 2013 ; Revised December 3, 2013 ; Accepted December 12, 2013)

Abstract

In joining Alumina to copper plate by Mo-Mn metallizing process, the effects of the composition of metallizing paste on the bonding strength were investigated. The bonding strength increased with increasing Mn amount in the paste up to 20% but followed by the decrease with addition of Mn. The maximum bonding strength reached 50MPa at 20%Mn when heated to 1550°C for 60minute. The addition of Si to the metallizing powder increased the bonding strength of the joint by enhancing the mechanical bonding between the Alumina and the metallizing layer due to the decrease of layer viscosity with the addition of SiO₂. It is thought that MnO reacted with Al₂O₃ to yield MnAl₂O₄ spinel, forming a joint.

Key Words : Brazing, Metallizing, Bonding, Al₂O₃, Ceramic

1. 서 론

최근, 파워일렉트로닉스의 진보에 의해 전력의 변환과 제어를 고효율로 수행하는 전력반도체가 급속히 보급되면서 반도체 시장에서의 세라믹과 금속의 접합이 늘어나고 있다. 페놀이나 에폭시를 주요 소재로 사용하는 일반 PCB와 달리 세라믹 기판은 세라믹을 기초 소재로 사용해 높은 온도와 고전류를 잘 견디는 특성을 갖고 있다. 이런 특성 때문에 전력반도체, 절연게이트 양극성 트랜지스터(IGBT), 고출력 발광다이오드(LED), 태양전지 모듈 등은 주로 forsterite, steatite, beryllia 및 알루미늄이 사용되고 있고, 전력용반도체에서는 주로 알루미늄이 사용되고 있다. 금속을 구리로 사용하는 것은 우수한 전기전도도와 높은 전자이주성을 가지고

있어 반도체 배선으로 유력한 물질로 간주되어 사용되고 있으며, 이를 위한 선행연구와 고순도 구리박막을 얻기 위한 다양한 증착법 또한 개발되고 있다. 이러한 세라믹과 금속의 접합기법에는 Brazing, Diffusion bonding, Eutetic bonding, Metallizing(이하 MLZ) 법 등의 용도에 따라 다양하게 사용되어지고 있으며 다양한 분야에 걸쳐 절실히 요구되고 있다. 종래에 MLZ 법은 주로 알루미늄 표면의 반도체 소자 실장 및 이중 소재를 접합하기 위한 물리방간 MLZ을 사용하고 있다²⁾. 최근 세라믹 표면의 금속을 접합하는 방법으로 동판의 표면을 임의적으로 산화시켜 산화물 층을 형성시킨 후 알루미늄과 구리를 직접 접합하는 DBC(Direct Bonding Copper)법에 대한 많은 연구가 진행과 함께 사용되고 있다. 그러나 이 DBC 방법은 DBC 처리조건의 제어 즉, 산소의 양을 미세하게 조절해야하는 어려

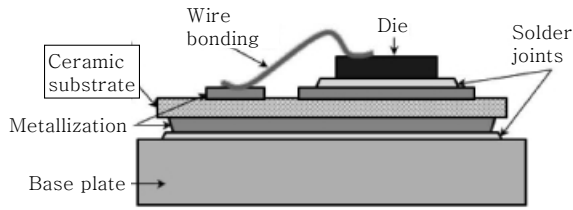


Fig. 1 Power semiconductor module structure

움이 있고, 접합계면에서 기포와 잔류응력에 의한 세라믹 기판의 파괴현상이 종종 일어나 불량률이 높아 회수율도 떨어져, 기피하고 있는 실정이다. MLZ법의 경우에 base plate의 한쪽 또는 양쪽을 MLZ함으로써 더욱 유효하게 사용할 수 있다. 반도체소자 케이스, 냉각체 양면간 납땀하는 것이 가능하며 이 MLZ법은 스피넬 구조를 형성하여 강한 접합을 형성하는 특징을 가지고 있기 때문에 많은 전자부품 분야에서 지속적으로 사용되고 있으며, 각종 금속을 브레이징하는 접합 분야, 열연재료로 사용되고 있는 세라믹과 금속과의 접합 분야 등에서 사용되고 있다¹²⁾. 따라서 본 연구에서는 MLZ법을 이용한 신뢰성 있는 접합과 접합성이 우수하며 열적·기계적 특성을 향상시키기 위한 연구를 진행하였다. Pincus 등³⁾은 물리망간 MLZ법에 의한 알루미늄 접합 시, 접합은 첨가된 망간이 MnO로 변하고 이 MnO가 알루미늄과 소결체와 반응하여 MnAl₂O₄ 스피넬을 형성하기 때문에 얻어진다는 알루미늄 반응 이론을 제시하였다. 이에 대해 Cole^{4,5)}은 알루미늄 내의 유리상이 MLZ층 내의 기공으로 이동하기 때문에 접합이 얻어진다는 유리상 이동이론을 제시하였다. 이러한 물리망간 MLZ의 사용은 소성온도가 1400°C 이상으로 매우 높고, 수소와 수증기의 혼합분위기에서 실시해야 하는 어려운 점이 있다. 하지만 이러한 단점 이외에 물리망간 MLZ법은 산화물계 세라믹의 접합에 있어서 재현성이 좋고 강한 접합을 얻을 수 있는 장점을 가지므로 현재에도 널리 이용되고 있다. 그러나 지금까지의 연구들은 접합 기구들에 관한 연구들로서³⁻⁹⁾, MLZ 중의 여러 가지 공정 변수들에 따른 접합강도의 변화와 같은 MLZ의 기계적 특성에 관해서는 연구가 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 물리망간 MLZ에 의한 알루미늄 접합 시, 페이스트 내 Mn 및 Mo의 양,

SiO₂ 첨가량 등의 공정 변수들에 따른 접합강도의 변화를 조사하였다. 또한 MLZ 계면의 미세구조와 조성 분석을 바탕으로 접합강도 변화와 원인을 규명하고자 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험준비

본 실험에서 Table 1에 나타난 것과 같은 조성을 갖는 알루미늄을 사용하였고, 접착재료는 무산소동을 사용하였다. 알루미늄은 80%H₂SO₄에서 30분간 끓인 후 증류수로 세척하고, 아세톤 세척으로 물기를 제거한 후 1000°C에서 10분간 가열하여 기포 등에 있는 수분을 제거하는 방법으로 전처리를 하였고, 무산소동은 10%H₂SO₄에서 20초간 화학적 산세를 통하여 밀착성을 저해하는 얇은 산화피막제거를 하였다.

2.2 Metallizing 공정

2.2.1 Paste 제조 및 인쇄

페이스트의 주 성분인 Mo 분말은 평균입도 3~4 μ m, Mn 분말은 평균입도 5~6 μ m, SiO₂ 분말은 평균입도 3.25 μ m를 사용하였다. 페이스트 내 Mn의 양에 따른 접합강도의 변화를 확인하기 위해 Mn의 양을 10%에서 5%씩 늘려 30% 함량까지 변화시켰다. 이 결과로 접합강도 값이 높게 측정된 Mn함량에 SiO₂의 첨가 함

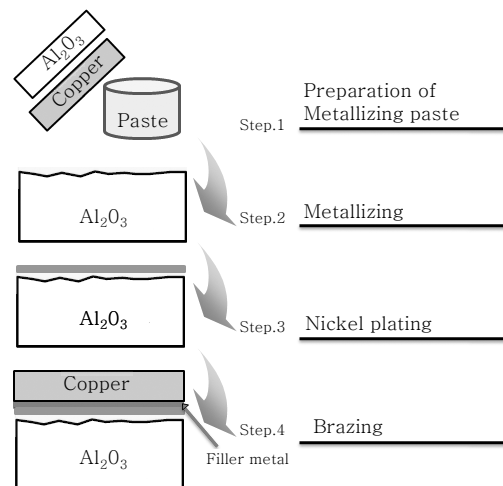


Fig. 2 Experimental process

Table 1 Chemical composition of alumina ceramics

Composition	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	L.O.I	H ₂ O
Contents(wt%)	99.3	0.23	0.01	0.05	0.02	0.04

량을 0%, 2%, 4%로 변화시키며 그 때의 접합강도 및 계면분석을 통한 원소거동을 조사하였다. 페이스트 제조를 위해 Mo, Mn분말을 혼합기에서 24시간 동안 균일하게 혼합하였다. 혼합한 분말과 인쇄용 유기용매를 마노 유발에서 잘 비벼 섞은 후 교반기에서 20분간 혼합하여 페이스트를 완성하였다. 인쇄는 325-mesh screen 위에 페이스트를 넓게 도포하여 프린팅하고, 프린팅을 마친 알루미늄 시편은 상온에서 1시간동안 유지시켜 페이스트 내 입자들이 평활하게 한 후 120°C의 건조로에서 1시간 유지하여 인쇄용 유기용매를 증발시켰다¹³⁾.

2.2.2 Metallizing

Mo의 산화를 방지하기 위해 분위기 가스의 주입과 노점 조절이 가능한 소형 고온로에서 실시하였다. 페이스트가 인쇄된 시편을 노내에 장입한 후 노 내부를 1.0×10^{-3} torr의 진공상태로 만들고 노점(dew point)이 20°C로 조절된 H₂ gas를 노 내로 주입한 후 승온 속도 600°C/hr로 1550°C까지 가열하여 1시간 유지시킨 후에 냉각하였다. 이때 H₂ 가스의 유량은 300cc/min으로 하여 공정이 끝날 때 까지 주입하였다.

2.3 Ni 도금

Ni 도금은 브레이징 합금이 MLZ층으로 침투되는 것을 막아줄 뿐만 아니라 wetting 성질을 향상시키는데 목적이 있다. Ni 도금액의 성분은 황산니켈 150g/l, 염화암모늄 15g/l, 붕산 15g/l로서 혼합하여 30°C의 온도에서 도금 하였다. 이때 전류밀도는 MLZ시편의 단위면적을 계산하여 적정 전류밀도 0.1A/dm²로 선정 하였으며 1시간동안 도금액에서 Ni 도금을 실시하였다.

2.4 Brazing

실험 시 용가재는 50Ag-15.5Cu-15.5Zn-16Cd 성분의 BA3를 사용하였다. 용가재를 압연하여 박판으로 만들고, 접합면과 동일한 크기로 절단하여 접속재인 구리와 모재인 알루미늄 사이에 끼우고 800°C에서 20분간 진공열처리 하여 이종접합 시험편을 얻었다.

2.5 기계적 특성 측정 및 미세조직 관찰

만능재료시험기(Instron)를 사용하여 전단접합강도를 측정하였으며, 측정은 신뢰성을 얻기 위해서 조건 별 시험편당 3번씩 측정하고 그 평균치를 측정치로 하였다.

접합된 시험편의 미세구조를 관찰하기 위하여 샌드위치 형태로 접합된 시험편을 접합면에 수직하게 위치하여 다이아몬드 컷팅기로 절단하고 폴리싱하여 절단면을

거울면으로 만들고, 초음파 세척기에서 에탄올을 용매로 세척하였다. 연마를 마친 시험편은 MLZ 페이스트와 Al₂O₃와의 반응 그리고 생성된 유리상 및 원소별 거동을 평가하기 위하여 시편의 표면을 백금으로 진공 증착한 후 주사전자현미경(FE-SEM, S-4700)으로 미세조직을 관찰하였고, EDS를 이용하여 MLZ층과 그 경계부분의 반응영역의 성분을 조사하였다. 또한, 강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 X-ray 회절분석을 실시하여 접합 시편의 파괴 양상과 계면에서의 반응생성물을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mn의 첨가에 따른 접합강도의 변화

Fig. 3은 알루미늄과 구리의 접합부 파단양상을 보여주며 파단양상으로 볼 때 파단은 MLZ층에서 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 접합의 가장 중요한 부분은 MLZ층이라 판단되어, 페이스트 내 함량의 변화가 접합강도에 어떠한 영향을 미치는지 연구하였다. Fig. 4는 페이스트 내 Mn의 함량에 따른 접합강도의 변화를 나타내는 것으로, Mn의 양을 10 wt%에서 30 wt%까지 변화시켜가며, 1550°C에서 60분간 MLZ 후 접합강도를 측정한 것이다. Fig. 4에서 보면, 10%의 Mn이 첨가되면 접합강도는 44MPa로 측정되지만 Mn의 함량이 20%일 때 50MPa로 증가하였고, 30%일 때는 47MPa로 오히려 감소하는 경향성을 보여준다. 즉, Mattox 등¹⁰⁾이 보고한 바와 같이 Mn의 첨가는 일정 수준 접합강도를 증가시킨다고 판단된다. 그러나 20%의 Mn이 첨가되어 접합강도가 증가하고 나면, 그 이상 Mn이 첨가되어도 더 이상의 접합강도의 증가는 일어나지 않고 감소하는 경향을 보임을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 다음과 같은 것으로 알려져 있다³⁻⁹⁾.

페이스트가 인쇄된 알루미늄을 이슬점이 조절된 수소 분위기에서 가열하면, 가열 중에 페이스트 내의 Mn은 산화되어 MnO로 변한다. 이 MnO는 MLZ 온도에서

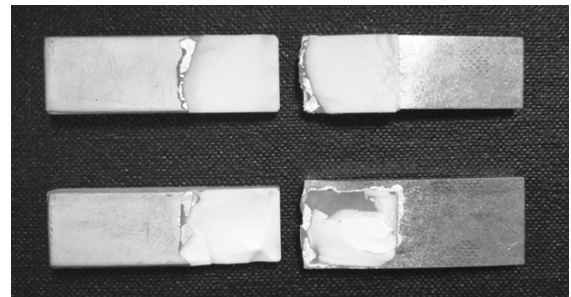


Fig. 3 Fractured surface of Al₂O₃/Cu joint

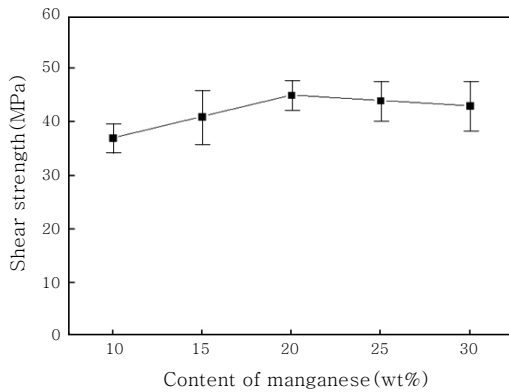


Fig. 4 Bonding strength vs. Mn content in metallizing paste

페이스트 내의 다른 성분들과 같이 녹아 액상으로 되는데, 이 액상은 Mo만을 남기고 알루미늄이나 표면으로 이동하여 알루미늄 및 알루미늄의 입계에 존재하는 유리상과 반응하여 새로운 조성을 갖는 액상을 형성한다. 이 액상은 알루미늄의 입계에 있던 유리상 보다 낮은 점도를 가지며, 따라서 Mo입자들 사이의 기공에 의해 발생한 모세관 압력에 의해 다시 Mo층으로 침투하여 Mo 사이의 공간을 채우게 된다. 냉각 후, 액상은 유리상이 되어 MLZ층 내에 남게 된다. MLZ층 내의 Mo와 유리상, 그리고 알루미늄 입계의 유리상과 MLZ층 내의 유리상의 화학 반응 없이 기계적인 결합을 이루며, MLZ층의 유리상과 알루미늄 입자는 화학반응을 일으키며 접합을 형성하게 된다³⁻⁹⁾.

한편, Mo 입자 사이를 채울 수 있는 정도의 점도를 갖는 유리상을 형성하는데 필요한 Mn의 양은 20%로 생각되며, 너무 많은 양의 Mn이 첨가되면 액상으로 변해서 빠져나간 Mn으로 인해 Mo 입자 사이는 완전히 채워지지 못하므로, 접합강도가 감소하게 된다고 사료된다.

3.2 SiO₂ 첨가가 접합강도에 미치는 영향

Fig. 5는 2%의 SiO₂ 차이를 두고 FE-SEM을 이용하여 MLZ 반응영역의 두께차이를 보여주고 있다. 2% SiO₂를 페이스트 내에 첨가한 경우 반응영역의 두께는 약 62 μ m이고, 4% SiO₂를 페이스트 내에 첨가한 경우의 반응영역 두께는 약 84 μ m로 약 20 μ m정도의 반응층이 증가했음을 확인할 수 있었다. 과거의 알루미늄을 이용한 MLZ의 연구에서 페이스트 내에 SiO₂가 첨가되면, SiO₂는 MnO 그리고 알루미늄과 반응하여, 1160 $^{\circ}$ C의 낮은 공정 온도의 Al₂O₃-SiO₂-MnO계 액상을 형성한다고 보고되었다¹¹⁾. 따라서 SiO₂가 첨가되면 MLZ 온도에서 생성되는 액상의 점도가 낮아지고 유리

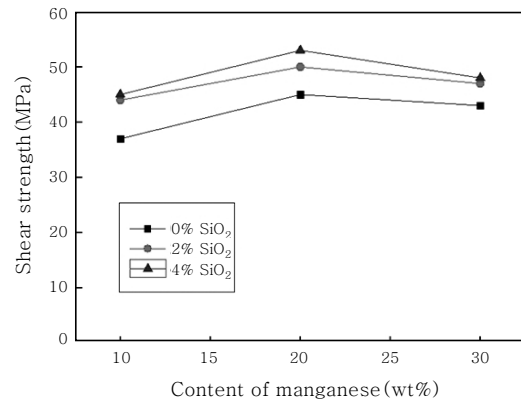


Fig. 5 Bonding strength vs. SiO₂ content in metallizing paste

상의 이동이 향상된다고 사료된다. SiO₂의 첨가에 따른 접합강도의 증가에는 유리상의 이동 외에 또 다른 원인이 작용할 것으로 생각되며 더 정확한 결과를 고찰하고자 미세구조 및 조성분석을 실시하였다.

3.3 접합 계면의 미세구조 분석

Fig. 6은 FE-SEM으로 촬영한 MLZ층의 미세구조를 보여주고 있다. Fig. 6에서 보면 MLZ층 내의 하얗게 나타나는 부분이 Mo 금속층이고, 사진의 아래 부분이 알루미늄 기지이다. MLZ층 내의 결정립과 유리상으로 이루어진 부분이 있는데, 이 부분이 Mo-Mn 접합법에 있어서 접합 메커니즘 형성 구간으로 생각된다. 이 반응층 내에 있는 결정상의 종류와 그 사이를 채우고 있는 유리상의 조성을 밝히기 위하여, EDS 원소 분석을 실시했다. Fig. 7은 1550 $^{\circ}$ C에서 Mo-20%Mn 페이스트를 MLZ한 시편의 접합계면의 미세구조와 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. MLZ층의 하얗게 나타난 결정립은 Mo로 구성되어 있고, Mo입자들 사이의 유리

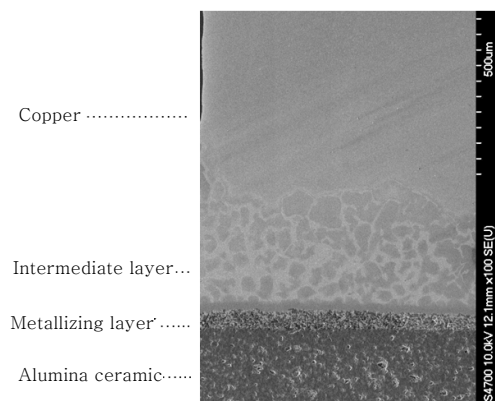


Fig. 6 SEM micrograph for the typical metal-to-ceramic joining interface showing the Copper, Intermediate layer, Metallizing layer, and alumina ceramic

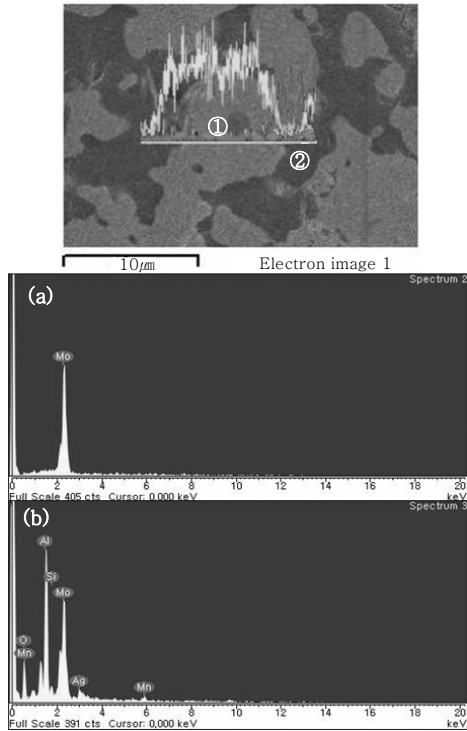


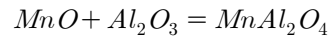
Fig. 7 EDS analysis for (a) the point 1 and (b) the point 2

상은 Al, Mn, Si, O 그리고 Ag 등으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Si는 Al₂O₃ 입계에 존재하던 것들이 MLZ 과정 중에서 유리상의 이동과 더불어 Mo층으로 이동한 것으로 판단된다. Fig. 8은 SiO₂의 첨가량에 따른 접합 계면의 미세구조 변화를 보여주는 광학현미경 사진이다. (a), (b) 그리고 (c)는 각각 0%SiO₂, 2%SiO₂ 그리고 4%SiO₂를 첨가하여 Mo-Mn paste를 만들고 MLZ한 것이다. Fig. 8의 가운데에 기공이 보이는 부분이 접합에 기여하는 부분으로 사용되는 MLZ층, 오른쪽 검은 부분이 알루미늄이나 그리고 왼쪽이 용가재를 사용하여 브레이징한 구리 부분이다. Fig. 8의 (a)와 (b) 그리고 (c)를 보면 SiO₂의 첨가량이 많아질수록 MLZ 층 내의 Mo층과 맞닿고 있는 반응층 내의 유리상의 양이 감소하며, 더불어 Mo층과 더욱 치밀한 구조를 갖는 것으로 판단된다. 이와 같은 미세구

조의 변화는 MLZ 시 유리상의 이동에 기인한 메커니즘으로 해석된다. 즉, 같은 MLZ 온도에서 유리상의 이동은 SiO₂의 영향을 받으며, SiO₂ 첨가량이 증가할수록 대부분의 유리상이 Mo층으로 이동하여 결과적으로 반응층 내의 유리상의 양은 줄어들고, Mo층의 기공은 유리상으로 인해 치밀한 구조를 갖게 된다. 이러한 결과는 Fig. 5의 SiO₂ 첨가량에 따른 접합강도의 영향에서 접합강도의 증가와 일치하며, SiO₂의 첨가로 인한 접합강도의 증가에 관한 해석을 뒷받침 해주는 결과로 생각되어진다.

Fig. 9는 Mo를 80% 함유하는 Mo-20%Mn 페이스트를 사용하여 MLZ 후 용가재를 사용하여 Cu와 브레이징한 시편을 접합시험 후 파단면을 XRD로 분석한 것이다. 파단면에서는 MnAl₂O₄, Al₂O₃, MnO를 관찰할 수 있었고, 이 결과로부터 Fig. 6의 반응층에서 관찰된 결정립은 MnAl₂O₄임을 확인할 수 있다.

이 MnAl₂O₄는 다음 반응에 의해 생성된 것으로 생각되며,



이것은 MLZ 중 유리상의 이동뿐만 아니라, MnAl₂O₄의 생성반응이 동시에 일어남을 증명해주는 것이라 사료된다.

4. 결 론

1) Al₂O₃와 Cu 접합에서 metallizing 시 40µm 두께의 페이스트를 Al₂O₃ 소결체 표면에 인쇄한 후 1550°C의 온도 범위에서 60분간 열처리하면 50MPa 이상의 접합강도를 얻을 수 있다.

2) Metallizing paste에 Mn을 20%까지 첨가시키면 접합강도가 점차 증가하는 것을 볼 수 있었다. 하지만 그 이상의 Mn 첨가는 오히려 접합강도를 감소시키는 경향을 보였다.

3) SiO₂의 첨가는 유리상의 양을 증가시키고, Mo층으로의 유리상 침투를 보다 용이하게 하여 접합강도를 증가시킨다고 생각되어진다.

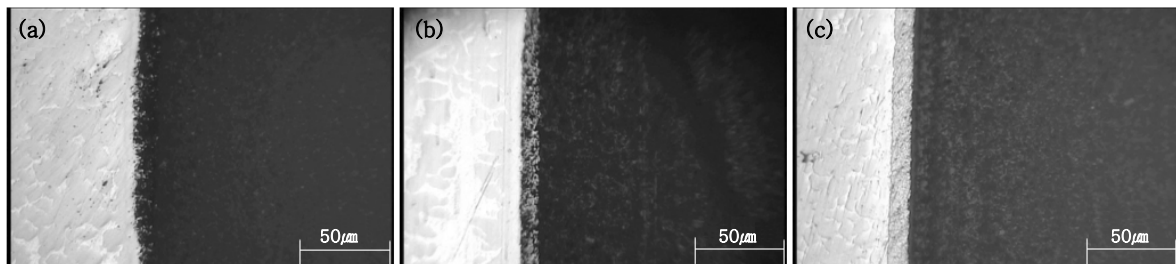


Fig. 8 Optical micrographs of metal-to-ceramic joining boundary metallized at (a) 0%SiO₂, (b) 2%SiO₂, (c) 4%SiO₂

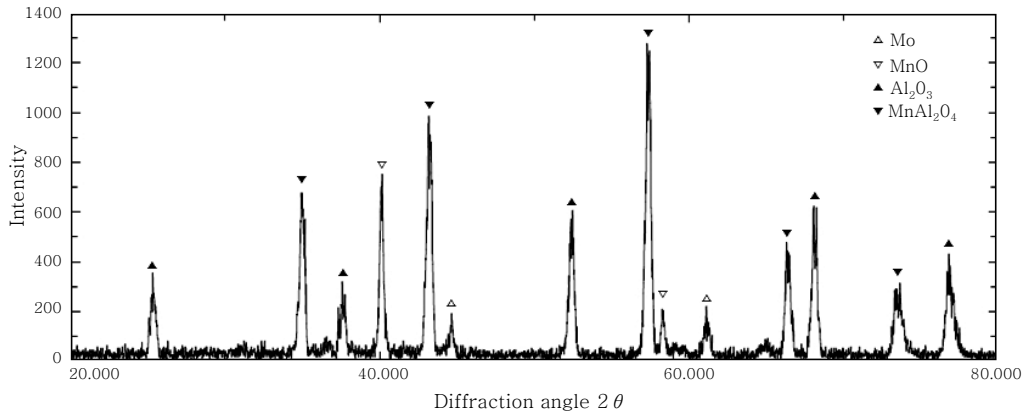


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of metal-to-ceramic joining boundary metallized with Mo-20%(Mn+SiO₂) paste

4) 첨가된 망간이 MnO로 변하고 MnO가 Al₂O₃와 반응하여 MnAl₂O₄ 스핀넬을 형성하므로 접합을 이룬다.

Reference

1. Y. Zhou and H. Hyuga, *Ceramics Japan*, **47** (2012), 12-15
2. M. Samandi, M. Gudze and P. Evans, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B127/128*, (1997), 669-672
3. A.G. Pincus, "Metallographic Examination of Ceramic-Metal Seals", *J Am. Ceram. Soc.*, **36-5** (1953), 152-158
4. S.S. Cole and F.J. Hynes, "Some Parameters Affecting Ceramic-to-Metal Seal Strength of High-Alumina Body", *Am. Ceram. Soc., Bull.*, **37-3** (1958), 135-138
5. S.S. Cole and G. Sommer, "Glass Migration Mechanism of Ceramic-to-Metal Adherence", *J, Am. Ceram. Soc.*, **44-6** (1961), 265-271
6. F.R. Folyd, "Effect of Composition and Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal-to-Ceramic Bond Strength", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42-2** (1963), 65-70
7. M.E. Twentyman, "Hight-Temperature Metallizing, part 1, The Mechanism of Glass Migration in the Production of Metal-Ceramics Seals", *j. Mat. Sci.*, **10** (1975), 765-776
8. M.E. Twentyman and P. Popper, "High Tem perature Metallizing, Part 2, The Effect of Experimental Variables on the Structure of Seals to Debased Aluminas", *ibid*, **10** (1975), 777-790
9. M.E. Twentyman and P. Popper, "High Tem perature Metallizing, Part 3, The Use of Metallizing Paints Containing Glass or Other Inorganic Bonding Agents", *ibid*, **10** (1975), 791-798
10. D.M. Mattox and H.D. Smith, "Role of Man ganese in the Metallizing of High Alumin Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64-10** (1985), 1363-1367
11. J. Lee, Y.T. Kim, S.D. Jang and Y.B. Son, "Mo-Mn Metallizing on Sintered Alumina and It's Bonding Strength", *J. K. Ceram. Soc.*, **22-6** (1985), 58-70
12. Y.S. Kim, H. J. Park, J. I. Kim, "A Study on the Diffusion Bonding of the Al₂O₃ Ceramics to Metal", *Journal of KWS*, **10-3** (1992), 63-72 (in Korean)
13. Y. G. Choi, J. K. Kim and Y. S. Kim, "A Study on the Copper Metallizing Method of Al₂O₃ Ceramic Surface", *Journal of KWS*, **13-3** (1995), 55-64 (in Korean)