

## Paste의 조성과 입도 변화가 알루미나 세라믹스의 Metallizing에 미치는 영향에 관한 연구

김태송 · 김성태 · 김종희

한국과학기술원 무기재료공학과  
(1993년 2월 8일 접수)

### The Effect of Paste Composition and Particle Size on the Alumina Ceramics Metallizing

Tae Song Kim, Sung Tae Kim and Chong Hee Kim

Department of Ceramic Science and Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received February 8, 1993)

#### 요 약

폴리-망간 접합법을 이용한 알루미나 세라믹스의 접합에 있어서 접합 두께와 온도, 그리고 paste의 조성이 접합강도와 계면의 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 1350~1550°C의 metallizing 온도변화에 따른 강도값의 변화는 1450°C 이상의 온도에서 150 MPa 이상을 보였으며 최적의 metallizing 층의 두께는 30 µm였다. Paste내의 Mn 첨가량은 5%일 때가 최적이었으며 그 이상의 첨가는 오히려 접합강도의 감소를 초래하였다. Mo, Mn 이외의 SiO<sub>2</sub>의 첨가는 접합강도의 값을 200 MPa 이상으로 증가시켰으나 첨가량의 증가에 따라 더이상 증가하지는 않고 포화되는 양상을 보였다. Mo 입도에 따른 접합강도의 변화는 입경이 작을수록 낮은 metallizing 온도에서도 높은 접합강도를 보이면서 접합이 일어남을 관찰하였다.

#### ABSTRACT

In joining alumina ceramics to metal by using Mo-Mn metallizing process the effects of metallizing thickness, temperature, and the composition of paste on the bond strength and the microstructure of joining interface were investigated. The bond strength variation in the range of metallizing temperature, 1350~1550°C was more than 150 MPa above 1450°C and the optimum metallizing thickness was 30µm. The optimum contents of Mn in Mo-Mn paste was 5% due to the bond strength decrease with the increase of addition. The effect of SiO<sub>2</sub> addition in paste on bond strength was saturated around 200 MPa. It was also observed that as the particle size of Mo decreased, the joining with higher bond strength was shown in spite of low metallizing temperature.

#### 1. 서 론

금속과 세라믹스간의 접합 기술은 제2차 세계대전 중의 독일에서 연구되기 시작하였다<sup>1)</sup>. 독일의 연구자들은 진공관(electronic tube)의 유리를 세라믹스로 대체하면, 세라믹스가 갖는 고온 강도, 경도, 절연성, 그리고 화학적 안정성 등의 우수한 특성으로 인하여 진공관의 수명을 연장시킬 수 있음을 알았다. 그러나, 진공관에 세라믹스

를 유리 대신 사용하기 위해서는, 진공관을 이루고 있는 금속과 세라믹스를 진공 밀봉(vacuum sealing)시켜야 하는데, 세라믹스의 녹는 온도가 금속보다 높아서 유리 처럼 용융시켜서 금속과 밀봉 접합(sealing)시키기 어려웠다 또한, 세라믹스의 표면은 주로 산소 음이온으로 구성되어 있어서 금속 내의 자유 전자와 세라믹스 표면의 산소 음이온이 반발하므로 금속간의 접합에서처럼 brazing이나 welding시키면 매우 낮은 강도를 갖는 접합만이

Table 1. Chemical Composition of Alumina Ceramics

Composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	MnO <sub>2</sub>
Contents(wt%)	88.5	3.5	5.5	1.0	1.0	0.5

언어였다<sup>2)</sup>. 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여 금속과 세라믹스간의 접합에 관한 연구가 다각적으로 진행되기 시작하였는데, 그 중 접합시킴고자 하는 세라믹스의 표면에 세라믹스에 친화력을 갖고 있는 Mo, Fe 등의 금속 원소를 입히면(metallizing), brazing 등의 방법에 의하여 금속과 접합시킬 수 있음을 알게 되었다<sup>3)</sup>. 그 중에서도 특히 몰리브덴 단독으로 사용되지 않고 망간과 함께 사용되며, 흔히, 몰리-망간 접합법(moly-manganese process)이라고 불린다. 몰리-망간 접합법은 Pulfrich<sup>3)</sup> 등에 의해 시작된 이래, Nolte<sup>4)</sup> 등에 의해 기본 조성에 관한 연구가 진행되었으며, Pincus<sup>5)</sup>, Cole<sup>6,7)</sup>, Floyd<sup>8)</sup>, 그리고 Twentyman<sup>9-11)</sup> 등에 의해서 접합 공정 및 접합 기구 등에 관하여 연구되었다.

Pincus 등<sup>5)</sup>은 몰리-망간법에 의한 알루미늄 세라믹스의 접합시, 접합은 첨가된 망간이 MnO로 변하고 이 MnO가 알루미늄과 반응하여 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스핀넬을 형성하기 때문에 얻어진다는 알루미늄 반응 이론(alumina reaction theory)을 제시하였다. 이에 대해 Cole<sup>6,7)</sup>은 알루미늄 세라믹스 내의 유리상이 metallizing 층내의 기공으로 이동하기 때문에 접합이 얻어진다는 유리상 이동 이론(glass migration theory)을 제안하였다. 한편 Floyd<sup>8)</sup>는 실험을 통하여 두 기구 모두가 접합 기구로서 작용한다는 것을 보였다. 그 후, Twentyman 등<sup>9-11)</sup>은 유리상 이동 이론을 뒷받침하는 twin capillary 이론을 제시하여 현재에 이르고 있다.

이런 몰리-망간 접합법은 산화물계 세라믹스의 접합에 있어서 재현성이 좋고 강한 접합을 얻을 수 있는 장점을 가지므로, 현재에 와서도 SR, SCR, 그리고 전자 렌지에 사용되는 마그네트론(magnetron) 등의 전자 부품 제조에 널리 이용되고 있으며<sup>12)</sup>, 최근 들어 세라믹스가 전자 분야 뿐만 아니라 기계 구조분야에까지 그 응용 범위가 넓어짐에 따라, 기계구조 분야에 까지 확대되고 있으며, 따라서, 접합강도 등의 기계적 특성이 매우 중요한 물질로 부각되고 있다. 그러나, 지금까지의 연구들은 주로 접합 기구들에 관한 연구들로서<sup>5-11)</sup>, metallizing 중의 여러가지 공정 변수들에 따른 접합강도 변화와 같은 metallizing의 기계적 특성에 관해서는 연구가 미미한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 몰리-망간 접합법에 의한 알루미늄 세라믹스의 접합시, metallizing 두께, 온도, 시간, paste내의 Mn의 양, 사용한 Mo의 입자크기, 그

리고, SiO<sub>2</sub> 첨가량 등의 공정 변수들에 따른 접합강도의 변화를 조사하였다. 또한, metallizing 계면의 미세구조와 조성 분석을 바탕으로 접합강도 변화와 원인을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 알루미늄 세라믹스의 제조

#### 2.1.1. 분말 준비

본 연구에서는 Table 1에 나타난 것과 같은 조성을 갖는 알루미늄 세라믹스를 제조하여 metallizing에 사용하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말은 평균 입径이 각각 1.8 μm와 2.8 μm인 일본 Sumitomo사의 상업용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말, ALM41과 ALM43을 무게비 1 : 1로 혼합한 것이었다. 플럭스로 사용된 MgO와 SiO<sub>2</sub>는 카올린과 활석의 형태로 첨가하였다. 이때 사용된 카올린과 활석은 각각 Georgia사와 Syprus사의 제품이었다. CaO, MnO<sub>2</sub>, 그리고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 일본 고순도 화학사의 CaCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> 그리고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 첨가하였다. 이들 원료 분말들을 조성비에 맞게 전자 저울로 측정하여, 알루미늄 Jar에 넣고 유기 결합제(polyvinyl alcohol 용액) 0.1%, 분산제(DARVAN-C) 0.5% 그리고 소포제(Dow Corning co.제) 0.5%를 증류수에 넣어 centrifugal mill(Fritch FRG제)에서 3시간 동안 혼합하였다. 이렇게 혼합한 슬러리를 상온에서 충분히 건조시킨 후 알루미늄 유발에서 분쇄하여 80메쉬 체로 조립화하고 시료 분말로 사용하였다.

#### 2.1.2. 소결

준비된 시료 분말들은 110 MPa의 압력을 가하여 20×5×4 mm 크기의 직육면체로 일축 성형하였다. 이렇게 제조된 성형체들은 kanthal super를 발열체로 하는 전기로를 사용하여, 공기중에서, 승온 속도 200°C/hr로 1550°C에서 2시간 유지한 후 노냉하여 소결시켰다. 제조된 알루미늄 소결체는 측정 결과 평균 밀도가 3.5 g/cm<sup>3</sup>, 평균 곡강도가 379 MPa 그리고 평균 입径이 6 μm인 것이었으며, 이것들을 이용하여 metallizing 실험을 하였다.

### 2.2. Metallizing 공정

알루미늄 세라믹스의 metallizing을 위해서는 이미 상업적으로 여러가지 조성을 갖는 paste가 시판되고 있으

나, 본 연구에서는, paste를 구성하고 있는 각 성분들의 함량 및 그들의 입도에 따른 metallizing 특성의 변화를 규명하기 위하여, paste를 직접 제조하였으며, 제조된 paste를 metallizing에 사용하였다.

### 2.2.1. Paste 제조 및 인쇄

Paste 제조에는, 일본 고순도 화학사의 평균 입도가 각각 0.7, 1.5, 2~3  $\mu\text{m}$ 인 Mo 분말, 2~3  $\mu\text{m}$ 인 Mn 분말, 0.7  $\mu\text{m}$ 인  $\text{SiO}_2$  분말, 그리고 0.2  $\mu\text{m}$ 인 Sumitomo사의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (AKP 50) 등을 사용하였다. Paste내의 Mn의 양에 따른 접합강도의 변화를 조사하기 위해 Mn의 양을 0에서 25%까지 변화시켰다. 또, Mn의 양을 20%로 고정시키고, Mn의 입도 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 의 첨가 함량을 변화시키며 그때의 접합 특성의 변화를 조사하였다. Paste제조를 위해 먼저 원료 분말들을 Vial 병에 넣고 혼합기에서 약 7시간 동안 균일하게 혼합하였다. 이 혼합한 분말과 인쇄용 유기용매를 마노 유발에서 잘 비벼 섞은 후, 3 roll 믹서를 이용 10분 동안 혼합함으로써 metallizing paste를 완성하였다. 이때 organic vehicle의 첨가 함량은 Mo의 입도에 따라 25~28%가 되게 하였다. 이렇게 제조한 각 조성의 paste들은 250 메쉬 스테인레스 스크린을 이용하여 알루미늄 소결체와 성형체 위에 인쇄시켰다. 인쇄된 시편은 상온에서 약 30분간 유지하여 인쇄된 막이 평활하게 된 후, 건조기를 이용하여 건조하였다.

### 2.2.2. Metallizing

Metallizing은 kanthal super를 발열체로 하는 수평 관상로에서 하였다. 먼저 paste가 인쇄된 시편을 노내에 장입한 후 고무 스톱퍼를 이용하여 노 내부를 밀봉하고, 질소가스를 주입하여 노 내를 불활성 분위기로 만든 다음, 부피비가 25% : 75% 인  $\text{H}_2$ 와  $\text{N}_2$ 의 혼합 가스를 노 내로 주입하여 노점(dew point)이 20°C 가 되도록 유지하면서, 승온속도 200°C/hr로 원하는 온도까지 가열하여 일정시간 유지한 후, 노의 전원을 차단하여 시편을 노냉시켰다. 이때 혼합 가스의 유량은 500 cc/min으로 하였으며, 질소와 수소가 충분히 혼합될 수 있도록 유리섬유가 채워진 유리관을 통과시켰다.

### 2.2.3. Ni 도금 및 용접

일반적으로 metallizing이 끝난 시편은 brazing 등의 방법에 의하여 금속과 접합시키게 된다. 그러나, 본 연구에서는 metallizing의 접합강도 변화 및 metallizing층의 미세구조 관찰이 연구 목적이었으므로, metallizing이 끝난 시편은 금속과 접합시키는 대신, 같은 조건에서 metallizing시킨 또 하나의 알루미늄 세라믹스와 brazing시켰다. 즉 metallizing이 끝난 두개의 알루미늄 세라믹스를, brazing 합금을 가운데로 하여, 샌드위치

형태로 brazing시켰다. 이때 brazing을 용이하게 하기 위하여 metallizing이 끝난 시편 표면을 Ni로 도금하였다. Ni 도금에는 여러가지 방법이 있으나, 본 연구에서는 metallizing paste를 제조할 때 이용한 것과 동일한 공정을 통하여 NiO paste를 만들고, 이것을 325메쉬 스테인레스 스크린을 사용하여, 이미 metallizing 공정을 거친 시편 표면에 인쇄하고, 900°C 수소 분위기에서 20분간 열처리하여 Ni 피막을 입히는 방법을 사용하였다. Brazing 합금으로는 회성 금속 공업(주) 제품인 BA8(72% Ag-28% Cu)의 공정은 은납을 사용하였다. 박판상으로된 brazing 합금을 접합면과 동일한 크기로 절단한 후, 두 접합면 사이에 끼우고, 스테인레스 강으로 된 지그를 이용하여 시편을 고정시키고, 800°C 수소분위기에서 5분간 열처리하여 용접된 시편을 얻었다.

### 2.2.4. 기계적 특성 측정 및 미세구조 관찰

Metallizing 층과 알루미늄 소결체 사이의 접합강도는 4-점 곡강도 측정법을 이용하여 측정하였다. 용접이 끝난 시편을 저속 다이아몬드 톱을 이용하여 16×4×3 mm의 크기를 갖는 바 형태로 절단한 후, 400, 800, 1200번 다이아몬드 연마판을 이용하여 접합면에 수직인 면을 거울면으로 연마하였다(Fig. 1). 이렇게 하여 준비된 시편을 안쪽 span이 6 mm이고 바깥쪽 span이 12 mm인 지그를 이용하여 만능시험기(Instron co.)에서 cross head speed 0.5 mm/min의 조건하에서 시편이 파괴될 때의 최대하중을 측정하여 metallizing층과 알루미늄 소결체 사이의 접합강도로 계산하였다.

Metallizing층의 미세구조를 관찰하기 위하여 샌드위치 형태로 용접된 시편을 접합면에 수직하게 절단하고 1200

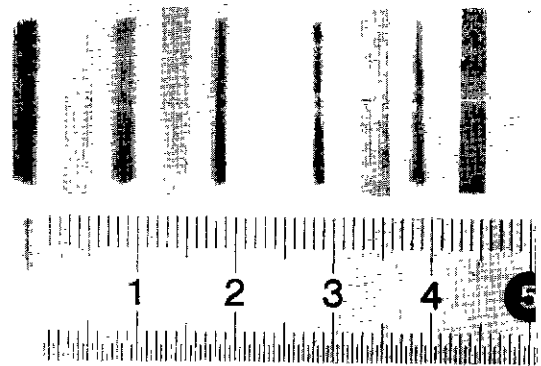


Fig. 1. Macroview of 4-point bending specimen polished and rounded around edges (white center line is the brazing filler metal (72%Ag-28%Cu) between metallized alumina).

다이아몬드 연마판을 이용하여 연마한 후, 다시 평균 입경 1 μm의 연마용 다이아몬드 paste를 이용하여 알루미늄 소결체를 거울면으로 연마하고, 초음파 세척기에서 아세톤을 용매로 세척하였다. 연마가 끝난 시편은 주사 전자현미경(SEM)으로 미세조직을 관찰하였고, EDS를 이용하여 metallizing층과 그 경계부분의 성분을 조사하였다. 또한, 강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 XRD로 분석하여 접합 시편의 파괴 양상과 계면에서의 반응생성물을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Metallizing Paste 두께와 온도에 따른 접합강도의 변화

Metallizing은 여러 단계의 복잡한 과정을 거쳐서 이루어지므로, metallizing 후 금속과 세라믹스간의 접합강도는 공정상의 변수들에 의해서 크게 영향을 받게 된다. 따라서, paste 조성 및 Mo 분말의 입도 변화가 접합강도에 미치는 영향을 규명하기 앞서 먼저 공정상의 변수들이 접합강도에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 평균입경이 0.7 μm인 Mo 입자를 사용하여 조성이 각각 80% Mo-20% Mn(Mo<sub>0.7</sub>-20% Mn으로 표시) 90% Mo-10% Mn(Mo<sub>0.7</sub>-10% Mn으로 표시)인 metallizing paste를 제조하였으며, 접합강도에 가장 크게 영향을 줄 것으로 예상되는 알루미늄 소결체 표면에 인쇄된 paste의 두께와 metallizing온도에 따른 접합강도의 변화를 측정

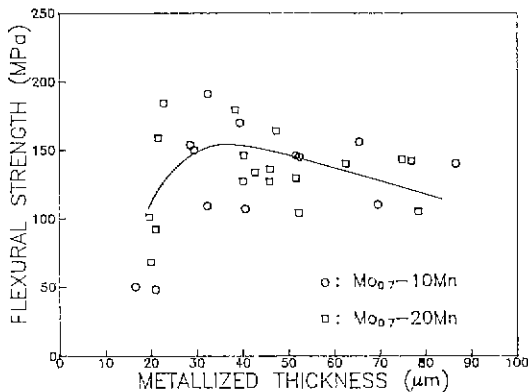


Fig. 2. Effect of metallized thickness of metallizing paste composition Mo<sub>0.7</sub>-10% Mn and Mo<sub>0.7</sub>-20% Mn on the joining strength(4-point bending test)-metallizing time: 60 min, metallizing temp.: 1450°C.

하였다.

Fig. 2는 paste를 여러번 덧 인쇄하는 방법을 이용하여 paste의 두께를 변화시키고, 이것을 1450°C 에서 60분간 열처리하여 metallizing시킨 후, 상온에서 접합강도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에 의하면, 접합강도는 인쇄된 metallizing paste의 두께에 따라 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보이며, 약 30μm 정도의 두께로 인쇄되었을 때 가장 우수한 접합강도를 나타냄을 알 수 있다. 인쇄된 paste의 두께는 용액의 크기도 변하게 되므로, 접합강도는 인쇄된 paste의 두께에 따라 변하게 되는 것으로 판단된다. Metallizing paste의 두께에 따른 접합강도의 변화에 대한 구체적인 연구결과는 보고된 바가 없으나, M.E. Twentyman<sup>9-11)</sup>은 metallizing 두께가 20~25 μm 정도일 때, H. Takashio<sup>12)</sup>는 약 50 μm 정도일 때 양호한 접합을 얻었다고 보고하고 있다.

Fig. 3은 각각 1350°C, 1450°C, 그리고 1550°C 에서 metallizing시킨 시편의 접합강도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서는 나타나지 않았으나, 1350°C 이하의 온도에서는 metallizing이 일어나지 않았다. Fig. 3에서 보면, 1350°C 에서 metallizing시킨 시편은 매우 낮은 접합강도를 보이나, 1450°C 로 metallizing 온도를 높이면 접합강도가 크게 증가하며, 그 이상으로 접합 온도를 높여도 접합강도는 더이상 증가하거나 감소하지 않고 일정한 값을 유지함을 알 수 있다. 온도에 따라 접합강도가 변하는 양상은 metallizing 중에 일어나는 Mo층으로의 유리상의 이동과 관계가 있는 것으로 판단된다. Metallizing은 알루미늄 입계, 혹은 paste에 첨가된 유리상이 Mo층으로 이동하여 Mo 입자들을 기계적으로 강하게 결합시키기 때문에 이루어지는 것으로 알려져 있다<sup>9-11)</sup>. 그러므로, 1350°C 이상의 온도에서 metallizing이 가능하다는 것은 그 온도에서 유리상의 이동이 일어나고 있다고 것을 의미하는 것이다. 또한, 1350°C 에서는 약한

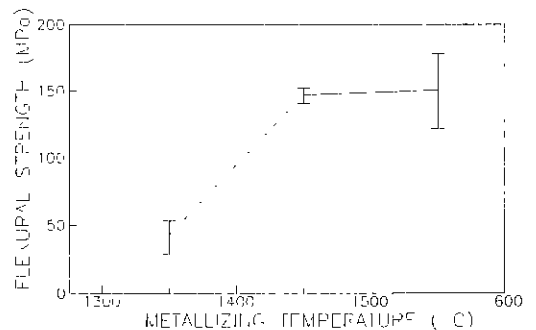


Fig. 3. Joining strength vs. metallizing temperature.

접합강도가 얻어졌으나, 1450°C 이상의 온도에서 접합 강도가 크게 증가하는 것은 이 온도를 경계로 유리상의 이동이 활발히 일어나기 시작하기 때문이라 판단된다. 각 온도에서의 유리상의 이동에 대해서는 뒷 절에서 체면의 미세구조 관찰을 통하여 직접적으로 규명하고자 한다.

### 3.2. Mn의 첨가에 따른 접합강도의 변화

몰리-망간법에 의한 금속과 세라믹의 접합에서 metallizing paste를 이루고 있는 주요 구성 성분 중의 하나인 Mn이 접합 특성에 미치는 영향에 대해서는 아직 일치된 견해가 얻어지지 않고 있다. Twentyman 등<sup>9-11)</sup>은 paste에 Mn을 첨가시키면 알루미늄 계면의 유리상의 이동이 방해를 받으므로 오히려 접합강도가 감소되며, Mo만으로 이루어진 paste를 사용하여 강한 접합 특성을 얻을 수 있었다고 보고하였다. 그러나, Mattox<sup>14)</sup> 등은 그들의 생산 결과를 바탕으로 Mn의 첨가가 유리상의 이동을 촉진시키는 것 이외에도 metallizing층과 알루미늄 세라믹스 간의 열팽창 계수 차이를 줄여서 체면에 발생하는 응력을 감소시키므로, Mn이 첨가되면 접합강도는 증가하게 될 것이라고 보고하였다. 이와 같은 논란에도 불구하고 Mn의 첨가가 접합강도에 미치는 영향을 규명한 연구는 아직 보고되지 않고 있으며, 더욱이, Mo와 Mn간의 상대적인 함량에 따른 접합강도의 변화에 대해서는 알려진 바가 거의 없다.

Fig. 4은 paste내의 Mn의 함량에 따른 metallizing 특성의 변화를 나타내는 것으로, Mn의 양을 0에서 25% 까지 변화시켜가며, 1550°C에서 60분간 metallizing시킨 후 접합강도를 측정하였다. Fig. 4에서 보면, Mn이 첨가되지 않았을 때의 접합강도는 84.5 MPa로 약한 접합이 얻어지지만, 5%의 Mn이 첨가되면 접합 강도는 약 150 MPa로 2배 가까이 크게 증가한다. 즉, Mattox<sup>14)</sup> 등이 보고한 바와 같이 Mn의 첨가는 접합강도를 증가시킨다. 그러나, 일단 5%의 Mn이 첨가되어 접합강도가 증가하고 나면, 그 이상 Mn이 첨가되어도, 더 이상의 접합강도의 증가는 일어나지 않고 오히려 약간 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 metallizing도중에 일어나는 반응으로부터 설명이 가능하다. 몰리-망간법에 의한 알루미늄 세라믹스의 metallizing시, metallizing 층에서 일어나는 현상은 다음과 같은 것으로 알려져 있다<sup>5-11)</sup>. Paste가 인쇄된 알루미늄 소결체를 질소와 수소의 혼합 분위기에서 가열하면, 가열 중에 paste내의 Mn은 산화되어 MnO로 변한다. 이 MnO는 metallizing 온도에서 paste내의 다른 성분들과 함께 녹아 액상으로

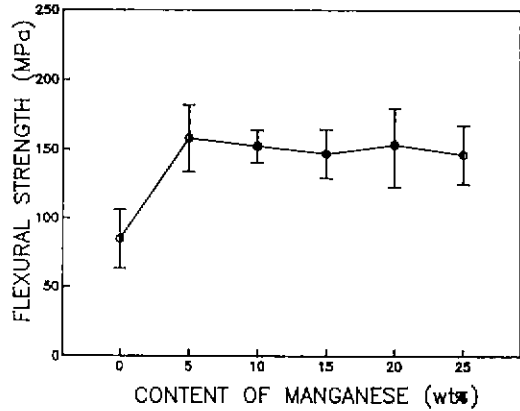


Fig. 4. Joining strength vs. Mn content in metallizing paste.

되는데, 이 액상은 Mo를 뒤에 남기고 알루미늄 소결체 표면으로 이동하여 알루미늄 및 알루미늄의 입계에 존재하는 유리상과 반응하여 새로운 조성을 갖는 액상을 형성하게 된다. 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 metallizing층 내에 남게 된다. Metallizing층 내의 Mo와 유리상, 그리고 알루미늄 입계의 유리상과 metallizing층 내의 유리상의 화학 반응없이 기계적인 결합을 이루며, metallizing 층의 유리상과 알루미늄 입자는 화학반응을 일으키며 접합을 형성하게 된다<sup>9-11)</sup>. Mn이 첨가되지 않은 경우도 온도가 아주 높아서 알루미늄 세라믹스 내의 유리상의 점도가 충분히 낮거나, 알루미늄의 입도가 paste내의 Mo 입도에 비해서 매우 커서 모세관 압력이 충분히 크면 알루미늄 입계에 있는 유리상이 Mo층으로 이동할 수 있게 되므로 강한 접합을 얻을 수 있다<sup>9-11)</sup>.

본 연구에서 metallizing에 사용한 알루미늄 소결체와 Mo 분말의 평균 입경이 각각 6μm와 0.7μm로 입도 차이가 크므로 모세관 압력은 충분히 클 것으로 판단된다. 따라서, Mn이 첨가되지 않은 경우에 약한 접합강도가 얻어진 것은 알루미늄 입계의 유리상의 점도가 커서 충분히 양의 유리상이 Mo층으로 이동하지 못하여 유리상이 Mo 입자 사이를 완전히 채우지 못했기 때문이라고 생각된다. 반면에 Mn이 첨가되면 Mn과 알루미늄 소지가 반응하여 유리상의 점도가 낮아지고 따라서 충분한 양의 유리상이 Mo층으로 이동하게 되어 Mo 입자 사이를 거의 완전히 채우므로 강한 접합이 얻어지는

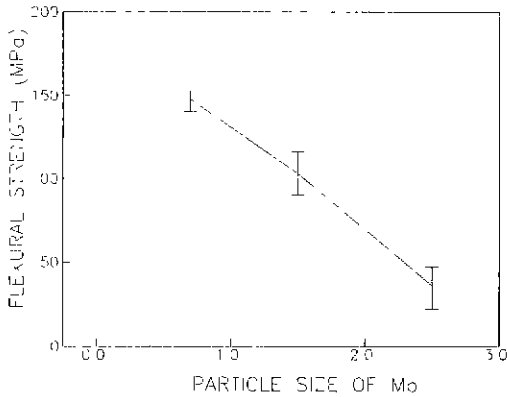


Fig. 5. Joining strength vs. Mo particle size.

것으로 판단된다. 한편, Mo 입자 사이를 채울 수 있는 정도의 점도를 갖는 유리상을 생성하는데 필요한 Mn의 양은 5% 미만의 작은 양으로 생각되며, 너무 많은 양의 Mn(~25%)이 첨가되면, 액상으로 변해서 빠져나간 Mn으로 인해 Mo 입자 사이는 완전히 채워지지 못하므로, 접합강도는 오히려 감소하게 된다.

### 3.3. Mo의 입도 변화가 접합강도에 미치는 영향

Fig. 5은 Mo의 입도가 접합강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Mn의 함량을 20%로 고정시키고, 평균 입도가 각각 0.7, 1.5, 2~3 μm인 Mo 분말을 써서 제조한 네 종류의 paste를 1450°C에서 60분 동안 metallizing 하여 접합강도를 측정하는 것으로, paste내의 Mo의 입도에 따른 접합강도의 변화를 조사한 것이다. Fig. 5에서 보면, Mo의 입도가 커짐에 따라 접합강도가 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 Mo의 입도에 따른 접합강도의 변화는 Twentyman이 제안한 모세관 힘(capillary force)이론으로 잘 설명된다<sup>9-11)</sup>. 사용한 Mo의 입도가 작을수록 Mo 사이의 기공의 크기가 작아지고, 따라서, 모세관 압력이 커지므로 더욱 치밀한 metallizing층이 이루어지고 접합강도는 증가한다. 한편 metallizing 온도와 Mo 입도를 동시에 변화시키며 그에 따른 접합강도의 변화를 측정하면 Fig. 6와 같은 결과를 얻을 수 있다. Fig. 6에서 보면, 1350°C에서는 Mo의 입도에 관계없이 모두 낮은 접합강도를 보이나, 1450°C에서는 Mo의 입도가 작아짐에 따라 접합강도가 크게 증가하고, 1550°C에서는 Mo 입도가 변하여도 접합강도는 큰 차이를 보이지 않는다. 이와 같은 결과는 온도 상승에 따른 유리상의 유동성 증가 현상과 입도 증가로 인한 유리상의 이동 억제 현상이 복합적으로 작용하기 때문으로 해석된다. 1350°C

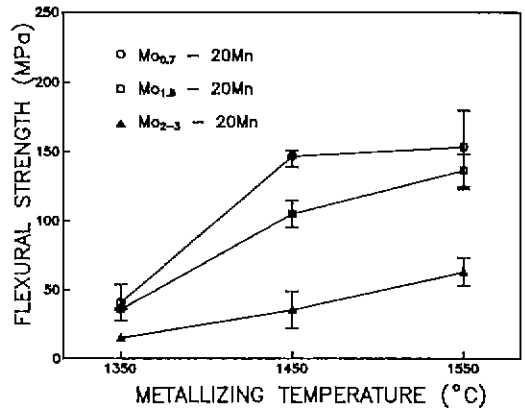


Fig. 6. Effects of the metallizing temperature on the joining strength-paste composition : Mo<sub>0.7</sub>-20% Mn, Mo<sub>1.5</sub>-20% Mn, Mo<sub>2-3</sub>-20% Mn-metallizing time : 60 min.

에서 metallizing시킨 경우는 유리상의 점도가 매우 크므로, Mo 입도에 관계없이 모두 낮은 접합강도를 보인다. 접합 온도가 1450°C로 상승되면 유리상의 점도가 낮아지고 유동성이 크게 향상되는데, Mo의 입도가 작은 경우에는 유리상 이동의 구동력이 크므로 충분한 양의 유리상이 이동하게 되지만, Mo의 입도가 큰 경우에는 유리상의 점도는 낮음에도 불구하고 모세관 압력이 작아서 유리상 이동의 구동력이 작으므로 충분한 양의 유리상이 이동하지 못하게 되고 따라서 낮은 접합강도를 보인다. 특히, 2~3 μm의 굵은 Mo를 사용한 경우에는 1550°C까지 온도를 상승시켜도 매우 낮은 접합강도를 보이는데, 이와 같은 결과로부터 유리상의 이동은 온도보다는 Mo의 입도에 의해 더욱 크게 작용된다는 사실을 알 수 있다.

### 3.4 SiO<sub>2</sub> 첨가가 접합강도에 미치는 영향

Fig. 7은 metallizing paste에 SiO<sub>2</sub>의 첨가에 따른 접합강도의 변화를 보기 위하여, 기본 paste 조성을 Mo<sub>0.7</sub>-20%(Mn+SiO<sub>2</sub>)로 정하고 SiO<sub>2</sub>의 첨가량을 0, 1, 3, 5 wt%로 변화시켜가며 1450°C에서 metallizing한 후 접합강도를 측정하는 것이다. SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않았을 때는 평균 접합강도가 약 150 MPa이었지만, SiO<sub>2</sub>가 1% 이상 첨가되면, 접합강도가 200 MPa 정도로 증가됨을 알 수 있다. Paste 내에 SiO<sub>2</sub>가 첨가되면, SiO<sub>2</sub>는 MnO 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여, 1160°C의 낮은 공정 온도를 갖는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO계 액상을 형성한다<sup>15)</sup>. 따라서, SiO<sub>2</sub>가 첨가되면, metallizing 온도에서 생성되는 액상의 점도가 낮

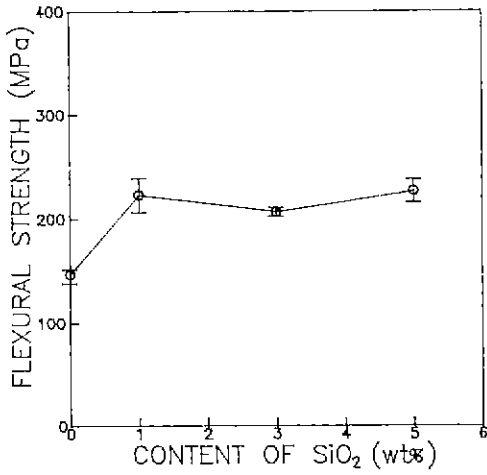


Fig. 7. Joining strength vs. SiO<sub>2</sub> content in metallizing paste.

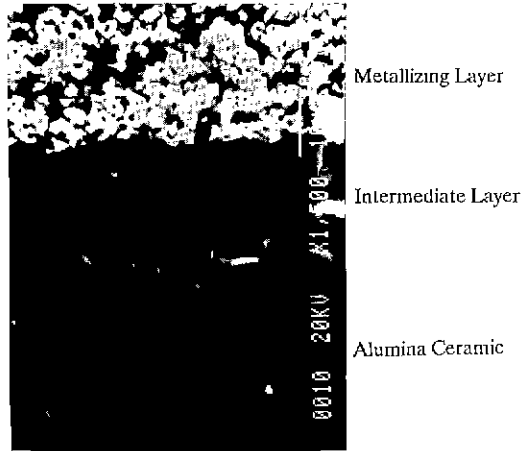
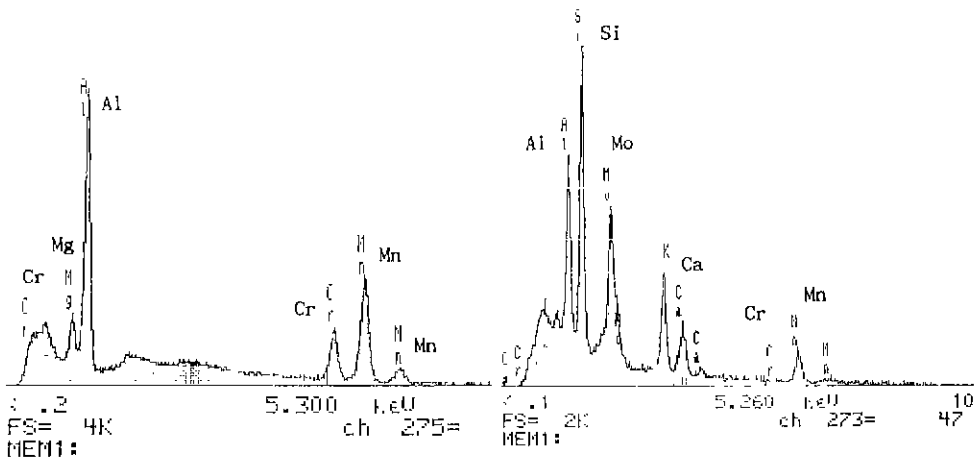
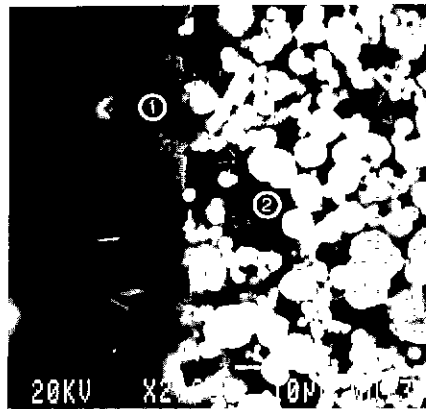


Fig. 8. SEM micrograph for the typical metal-to-ceramic joining interface showing the metallizing layer, intermediate layer and alumina ceramics.



a

b

Fig. 9. EDS analysis for (a) the point 1 and (b) the point 2.

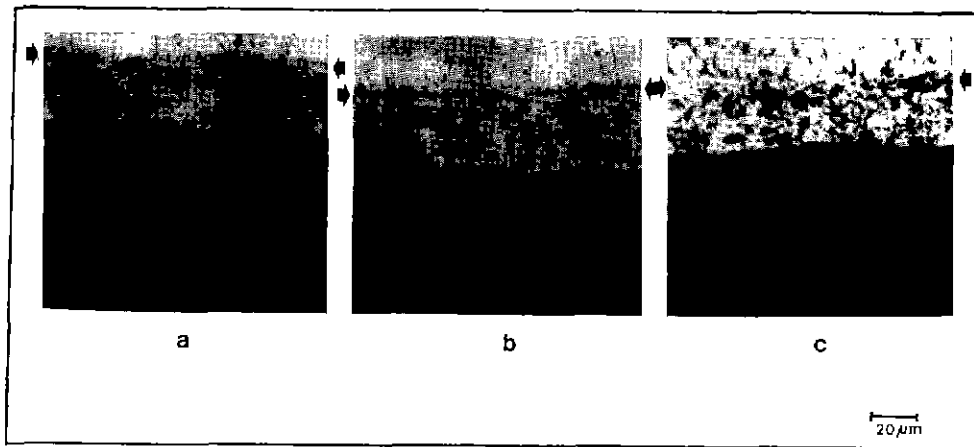
아지고 유리상의 이동이 향상된다. 그러나, 앞에서 살펴본 바와 같이 1450°C에서는 유리상의 이동이 충분히 일어날 것이므로 더 이상 접도가 낮아져서 유리상의 이동이 커진다고 해서 접합강도의 상승을 일으키지는 않을 것으로 해석된다. 따라서, SiO<sub>2</sub>의 첨가에 따른 접합강도의 증가에는 유리상의 이동외에 또 다른 원인이 작용할 것으로 생각되며, 그 원인에 대해서는 5절의 계면 분석 결과로부터 정확히 고찰하고자 한다.

**3.5. 접합 계면의 미세구조 및 조성 분석**

Fig. 8은 전형적인 metallizing층의 미세구조를 나타내는 주사 전자현미경 사진이다. Fig. 8에서 보면, 사진에서 하얗게 나타는 부분은 Mo 금속층이며, 사진의 아래 부분은 알루미늄 기지이다. Mo층과 알루미늄 기지 사이에는 기지내의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정보다 더 큰 크기를 갖는 결정립과 유리상으로 이루어진 부분이 있는데, 이것은 metallizing층과 알루미늄 세라믹스간의 반응층으로 생각된다. 이 반응층 내에 있는 결정상의 종류와 그 사이를 채우고 있는 유리상의 조성을 밝히기 위하여, EDS를 이용하여 원소 분석을 하였다. Fig. 9는 1450°C에서 metallizing한 시편의 접합 계면의 미세구조와 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. 반응층 내의 결정립은 주로 Al과 Mn으로 구성되어 있고, Mo 입자 사이의 유리상은 Al, Si, Cr, Mn 그리고 K 등으로 이루어져 있음을 알 수 있다. Si 그리고 K는 알루미늄 세라믹스의 입자에 존재하던 것들이 metallizing 과정 중에서 유리상의 이동과 더불어 Mo층으로 이동한 것으로 판단된다.

Fig. 10은 metallizing 온도에 따른 접합 계면의 미세구조 변화를 보여주는 광학현미경 사진으로서, (a), (b), 그리고, (c)는 각각 1350, 1450, 그리고 1550°C에서 metallizing한 것이다. Fig. 10의 (a)에서, 가운데에 기공이 보이는 부분이 Mo 금속층이며, Mo층의 위 부분은 Ag-Cu 합금층이다. 또한, Mo 금속층의 아래쪽은 유리상이 포함된 반응층이며, 반응층의 아래는 알루미늄 세라믹스의 기지 부분이다. Fig. 10의 (b)와 (c)에서, metallizing 온도가 증가하며, Mo 층과 맞닿고 있는 반응층 내의 유리상의 양이 감소하며, 더불어 Mo층과 더욱 치밀한 구조를 갖게 됨을 알 수 있다. 이와 같은 미세구조의 변화 역시 metallizing 온도에서의 유리상의 이동에 기인한 것이다. 즉, 낮은 metallizing 온도에서는 유리상의 접도가 커서, 유리상이 Mo층으로 이동하지 못하고 반응층 내에 남으므로, 반응층 내의 유리상의 양은 많아지고 Mo층은 다공성이 되는데 비하여(Fig. 10(a)), metallizing 온도가 증가되면, 유리상의 접도가 감소하여 대부분의 유리상이 Mo층으로 이동하므로 반응층 내의 유리상의 양은 줄어들고, Mo층의 기공은 유리상으로 인해 치밀한 구조를 갖게 된다(Fig. 10(c)와 (d)). 특히, 1350°C와 1450°C의 미세구조를 비교해 보면, 반응층 내의 유리상의 양이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 미세구조의 변화는 앞 절에서 보았던 1450°C에서의 급격한 접합강도 증가와 매우 잘 일치하는 것이며, Mn의 첨가로 인한 접합강도의 증가에 관한 해석을 매우 잘 뒷받침해 주고 있는 결과이다.

Fig. 11은 0.7 μm의 입도를 갖는 Mo를 80% 함유하는



**Fig. 10.** Optical micrographs of metal-to-ceramic joining boundary metallized at (a) 1350°C, (b) 1450°C, (c) 1550°C. (Arrow marks stand for the Mo/(Ag-Cu) braging alloy intertace).



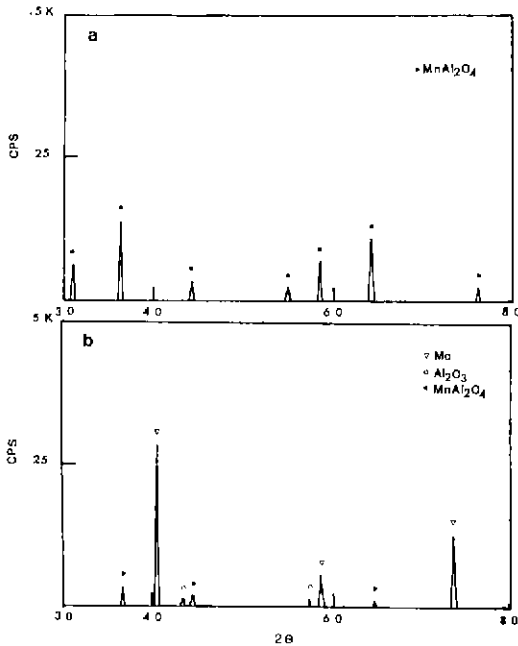


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of metal-to-ceramic joining boundary metallized with  $Mo_{0.7-20\%}$  Mn paste for 60 min. at (a)  $1350^{\circ}C$ , (b)  $1450^{\circ}C$ , (c)  $1550^{\circ}C$ .

$Mo_{0.7-20\%}$  Mn paste를 사용하여  $1350^{\circ}C$  와  $1450^{\circ}C$  그리고  $1550^{\circ}C$  에서 60분 동안 metallizing한 시편의 파단면을 XRD로 분석한 것이다. 모든 조건의 파단면에서  $MnAl_2O_4$ 이 검출되었는데, 이와 같은 결과로부터 Fig. 8의 반응층 내에서 관찰된 결정립은  $MnAl_2O_4$ 임을 확인할 수 있다. 이  $MnAl_2O_4$ 는 다음 반응에 의해 생성된 것으로 생각되며,



이것은 metallizing 중에 유리상의 이동 뿐만 아니라,  $MnAl_2O_4$ 의 생성반응이 동시에 일어남을 증명해 주는 것이다.

Fig. 12는  $SiO_2$  첨가량의 변화에 따른 접합 계면의 미세구조 변화를 보여주는 주사 전자현미경 사진이다. Fig. 12의 (a)는 Mo-Mn paste내에 첨가되는  $SiO_2$ 의 양이 많아짐에 따라  $MnAl_2O_4$  결정립의 크기가 작아지는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 미세구조 관찰로부터  $SiO_2$ 의 첨가에 따른 접합강도의 변화는  $MnAl_2O_4$ 의 결정립의 크기 변화와 반응층 내의 유리상의 성분 변화로 설명이 가능하다. 즉,  $SiO_2$ 가 첨가되지 않은 시편에서는  $MnAl_2O_4$

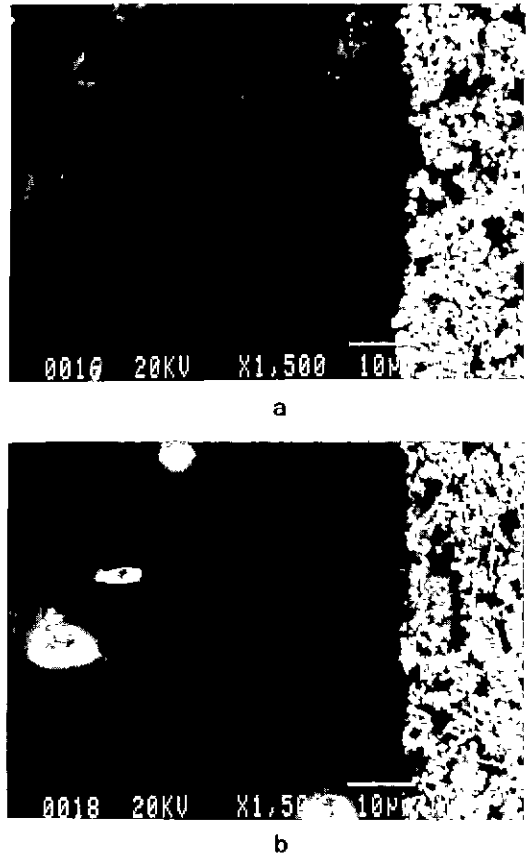


Fig. 12. SEM micrographs for metal-to-ceramic joining boundary metallized with (a)  $Mo_{0.7-19\%}$  Mn-1%  $SiO_2$ , (b)  $Mo_{0.7-15\%}$  Mn-5%  $SiO_2$ .

결정립의 크기가 알루미늄 기지의  $Al_2O_3$  입자 크기보다 크므로(Fig. 2), 파괴는 주로 반응층 내에서 일어나게 되고,  $SiO_2$ 가 첨가된 경우에는  $MnAl_2O_4$ 의 크기가  $Al_2O_3$ 의 크기보다 작아지거나 비슷해지므로, 파괴는 주로 알루미늄 세라믹스 내에서 일어나게 된다. 또한 첨가된  $SiO_2$ 는 반응층 및 알루미늄 세라믹스 기지 내의 유리상의 강도를 증가시키므로 파괴 강도는 증가하게 된다.

## 5. 결 론

1. 알루미늄 세라믹스의 metallizing시  $30\mu m$  두께의 paste를 알루미늄 소결체 표면에 인쇄한 후,  $1450^{\circ}C$  와  $1550^{\circ}C$  의 온도 범위에서 60분간 열처리하면 4점 곡강도 값이 150 MPa 이상을 나타내는 강한 접합이 얻어진다.
2. metallizing paste에 5%의 Mn을 첨가시키면 접합

강도가 크게 증가한다. 그러나 그 이상의 Mn의 첨가는 오히려 접합강도의 감소를 가져온다.

3. 1350°C의 metallizing 온도에서는 50 MPa 미만의 매우 낮은 접합강도를 보이나 1450°C와 1550°C에서는 150 MPa 이상의 높은 접합강도를 나타낸다. 그것은 1450°C 이상의 온도에서 비로소 알루미나 계면, 혹은 metallizing paste에 있는 유리상의 점도가 충분히 낮아져서 Mo층으로 이동, 치밀한 Mo층을 형성할 수 있게 되기 때문이다.

4. Mo의 입도 변화는 유리상 이동의 구동력인 모세관 압력의 변화를 가져오므로, Mo의 평균 입경을 감소시키면 유리상 이동이 활발하게 일어나서 낮은 온도에서도 높은 접합강도를 보인다.

5. SiO<sub>2</sub>의 첨가는 유리상의 양을 증가시키고 유리상의 연화 온도를 낮추어 Mo층으로의 유리상의 침투를 보다 용이하게 하는 동시에 계면에 생성되는 MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 크기를 감소시키므로 접합강도가 증가하게 된다.

## REFERENCES

1. H. Palmour III, "Review of High Temperature Metal-Ceramic Seals," *J. Electrochemical Soc.*, **102**(7), 160-164 (1955).
2. G.R. Van Houton, "A Survey of Ceramic-to-Metal Bonding," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **38**(6), 301-307 (1959)
3. H. Pulfrich, "Ceramic-to-Metal Seals," U.S. Patent, 2163407 (1939).
4. H.J. Nolte and R.F. Spurck, "Metal-Ceramic Sealing with Manganese," *Television Eng.*, **11**, 1-17 (1950).
5. A.G. Pincus, "Metallographic Examination of Ceramic-Metal Seals," *J. Am Ceram. Soc.*, **36**(5), 152-158 (1953).
6. 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), 135-138 (1958).
7. S.S. Cole and G. Sommer, "Glass Migration Mechanism of Ceramic-to-Metal Adherence," *J. Am. Ceram Soc.*, **44**(6), 265-271 (1961).
8. F.R. Folyd, "Effect of Composition and Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal-to-Ceramic Bond Strength," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42**(2), 65-70 (1963).
9. M.E. Twentyman, "High-Temperature Metallizing, Part 1, The Mechanism of Glass Migration in the Production of Metal-Ceramics Seals," *J. Mat. Sci.*, (10), 765-776 (1975).
10. M.E. Twentyman and P. Popper, "High Temperature Metallizing, Part 2, The Effect of Experimental Variables on the Structure of Seals to Debased Aluminas," *ibid.*, (10), 777-790 (1975).
11. M.E. Twentyman and P. Popper. "High Temperature Metallizing, Part 3, The Use of Metallizing Paints Containing Glass or Other Inorganic Bonding Agents," *ibid.*, (10), 791-798 (1975).
12. L.J. Cranun, "Trends in Design of Ceramic-to-Metal Seals for Magnetrons," *Am. Ceram Soc Bull.*, **35**(3), 113-116 (1956).
13. H. Takashio, "Alumina Ceramic-to-Metal Seals by the Mo-Mn-Process," *Yogyo-Kyokai Shi.*, **79**(9), 330-339 (1971).
14. D.M. Mattox and H.D. Smith, "Role of Manganese in the Metallizing of High Alumina Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(10), 1363-1367 (1985).
15. J. Lee, Y.T. Kim, S.D. Jang and Y.B. Son, "Mo-Mn Metallizing on Sintered Alumina and Its Bonding Strength," *J. K. Ceram Soc.*, **22**(6), 58-70 (1985).