한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 27, No. 1, Feb. 1994
<연구논문>

티타늄 및 구리증착이 알루미나 곡강도에 미치는 영향

황하룡, 이임렬
단국대학교 재료공학과

The Effect of Titanium and Copper Coatings on the Modulus of Rupture of Alumina

H. R. Hwang and R. Y. Lee
Department of Materials Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714

Abstract

The effect of coating of 3μm thickness on the mechanical property of alumina after heat treatment at 1000℃ for 30minutes under 10^{-6}torr vacuum was quantified in terms of modulus of rupture(MOR) using Weibull plot. While the copper coating did not change MOR of alumina due to the nonwetting behavior of Cu on Al_2O_3, the reactive titanium metal coating caused a noticeable 29% reduction in averaged MOR strength. This was related with the combined effects of microcracks in coating formed during heat treatment and good bonding character between Ti and Al_2O_3. The effect of cosputtering of Ti and Cu, bilayer coatings of Cu/Ti and Ti/Cu were also investigated. It was found that Ti, cosputtered, Cu/Ti and Ti/Cu coatings reduced MOR strength of alumina in the order listed. This was correlated with the amount of Ti at coating/alumina interface associated with a coated layer or segregation of Ti during heat treatment.

1. 서 론

전자소자 제조시 알루미나 세라믹에 다양한 금속을 증착하여 사용하고 있으며 금속/세라믹 접합체 제조시에도 제품의 내구성과 신뢰도를 향상시키기 위하여는 금속과 세라믹의 접착력과 그 특성이 중요한 인자가 되고 있다.[1] 금속/세라믹 접합체 제조시 브레이징(brazing)법이 광범위하게 이용되고 있으나 보통의 브레이징 합금(brazing filler metal)은 금속에는 쉽게 젖어 접합되나 세라믹과는 젖음성이 일반적으로 없어 접합이 어렵다. 따라서 젖음성과 계면반응을 향상시키기 위하여 Ti 및 Zr 등과 같은 활성금속으로 세라믹을 사전 증착한 후 보통의 비활성 접합재 합금으로 브레이징 하고 있으며, 또는 활성금속 성분이 함유된 활성접합재 합금을 사용하여 접합을 하고 있다.[2, 3] 또한 전자소자나 구조재료의 응용성 제고를 위하여 세라믹에 다양한 금속 증착이 수행되고 있으나 대부분의 연구가 금속/세라믹의 계면반응 및 접합거동에 치중하여 있으며[4, 5] 금속 증착층이 세라믹 자체의 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여는 연구 및 이해가 부족한 상황으로[6] 이에 대한 연구가 필요시 되고 있다. 더우기 금속 증착으로 젖음성의 향상이나 접합방법의 개선 등을[7] 기할 수는 있으나 금속 증착층이 세라믹의 기계적 특성을 저하시킨다면 이 또한 제품의 제반 요구특

성과 관련하여 고려하여야 될 중요한 인자이다. 증착금속이 활성금속인 경우와 비활성금속인 경우 세라믹과의 반응성 및 접합상태에 차이가 있을 것이기 때문에 세라믹 자체의 기계적 특성이나 접합방법 개선에 영향을 줄 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 접합방법의 개량에 관한 연구의 일환으로 알루미나 세라믹에 활성금속인 Ti과 비활성금속 Cu를 증착시켰을 경우 알루미나 자체의 기계적 특성인 곡강도(Modulus of Rupture)에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

2. 실험방법

증착 및 곡강도 실험에 사용한 Al_2O_3는 동양화학(주)의 전자소자 기판용으로서 순도 96%이었으며 25×5×0.6㎜의 크기로 가공 및 연마한 후 시약급 질산, NaOH, methylalcohol, acetone, 증류수의 순으로 초음파 세척을 15분씩 실시한 후 건조기에서 100℃, 1시간 이상 건조한 후 사용하였다. 증착은 DC Magnetron Sputter(two target)를 사용하여 1.5×10^{-2}torr의 진공도 및 증착온도 250℃에서 1000Å/min의 증착속도로 3㎛ 두께의 Ti과 Cu의 단층, Ti/Cu 및 Cu/Ti의 이중층(bilayer) 및 Ti-Cu cosputtering으로 금속층을 Al_2O_3에 증착시켰다. 통상 brazing 및 확산접합시키는 온도가 1000℃ 부근인 점을 감안하여 증착된 Al_2O_3 시편을 10^{-6}torr의 진공, 1000℃에서 30분간 유지하여 금속층과 알루미나의 반응을 촉진시킨 후 곡강도 시험을 수행하였다. 곡강도 시험은 증착된 금속층이 인장응력이 있도록 배치하여 실온에서 Fig. 1과 같이 3점 굽힘 시험을 하였으며 이때의 cross-head speed는 0.5㎜/min이었으며 하중은 10kg의 디지탈 하중계를 사용하여 곡강도를 구하였다. 또한 열처리 전후의 증착층과 알루미나의 계면조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였으며 성분분석은 EDS로, 구조분석은 X선 회절(XRD)을 사용하여 곡강도 변화와 연관시켜 해석하였다.

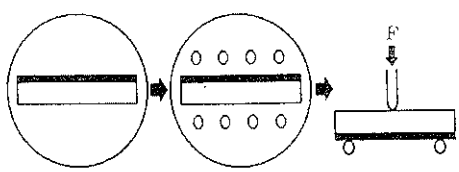


Fig. 1. Procedure to evaluate the effect of coating on the MOR strength of alumina. Coated samples were heated at 1000℃ for 30min in 10^{-6}torr vacuum prior to three-point bend test.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 진공 열처리 전후에 사용한 알루미나의 주어진 응력하에서 파손될 확률(P), 즉 곡강도 변화를 Weibull 통계분포로 보인 것이다. 열처리한 후의 알루미나의 곡강도는 열처리하지 않은 것보다 증가하고 있으며 평균 8%의 곡강도 증가를 보이고 있다. 이는 열처리시 알루미나를 제조 및 가공시 존재하는 잔류응력의 응력완화 때문인 것으로 생각된다. 또한 3㎛의 Cu를 증착하였을 경우 증착하지 않은 시편과 유사한 곡강도를 나타내고 있는 바 비활성 금속인 Cu를 증착 및 열처리할시 예상한 대로 알루미나의 곡강도에 변화가 없음을 보여주고 있다. 그러나 구리증착된 시편에 있어서 그림의 기울기는 증착되지 않은 시편과 비교하여 약간 증가되는 것을 알 수 있는데 이는 제조및 가공시 Al_2O_3 표면에 잔존하는 균열 등과 같은 결함내부로 증착원자가 충진되어 곡강도가 표면 결함에 대한 민감성이 둔화된 것으로 해석된

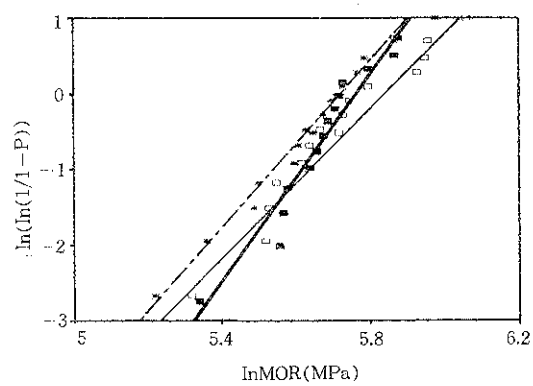


Fig. 2. Weibull plots of MOR strength for alumina before(*, broken line) and after heat treratment(□, solid line) without coating, and Cu-coated Al_2O_3 after heat treatment(■, dark solid line).

다.[8] Fig. 3(a)는 열처리한 후의 Cu증착층 단면에 대한 SEM 사진으로 계면에 구리증착층이 알루미나와 잘 접촉되지 않고 박리되고 있는 바, Cu와 Al_2O_3 계면의 접합상태가 열처리 후에도 좋지 않음을 보여주고 있다. 이는 구리의 높은 표면에너지와 Al_2O_3와의 접촉 각도도 160~170°의 높은 값을 갖고 있어서 Cu와 Al_2O_3의 젖음성이 나쁘고 반응성이 없어 통상 직접접합이 곤란하다는 보고와 일치하고 있다.[9]

증착층 표면에 대한 XRD 분석을 수행한 Fig. 4에서 Cu와 Al_2O_3의 피크만 나타나고 있는 바 진공 열처리중 Cu산화물의 형성이나 Cu와 Al_2O_3의 반응생성물이 없음을 알 수 있다. 이는 열처리 분위기가 고진공이고 Cu와 Al_2O_3와의 상호반응성이 없음을 보여주고 있다. 또한 증착단면에 대한 EDS 분석결과도 증착계면에서 Cu와 Al_2O_3의 상호확산이 없음을 확인할 수 있었다. 따라서 Al_2O_3에 Cu가 증착될때 Fig. 3 (a)와 같이 증착층 내부에서 많은 미세균열 결함의 형성이나 또한 Fig. 3 (b)와 같이 표면에서 일부 결함이 발생할지라도 Cu/Al_2O_3 계면접합 상태가 불량하고 계면접합강도가 작아 균열의 전파가 Al_2O_3 내부로 진행되기보다는 계면을 따라 진행될 것으로 생각되기 때문에 구리가 증착된 Al_2O_3의 곡강도는 증착되지 않은 Al_2O_3와 유사한 곡강도를 나타냄을 쉽게 이해할 수 있다.

그러나 3㎛ 두께의 활성금속 Ti을 Al_2O_3에 증착하여 열처리한 경우에는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 증착되지 않은 시편과 비교하여 Al_2O_3의 곡

Fig. 3. SEM micrographs of Cu-coated onto Al_2O_3 after heating.
(a) cross section,
(b) top surface of coating.

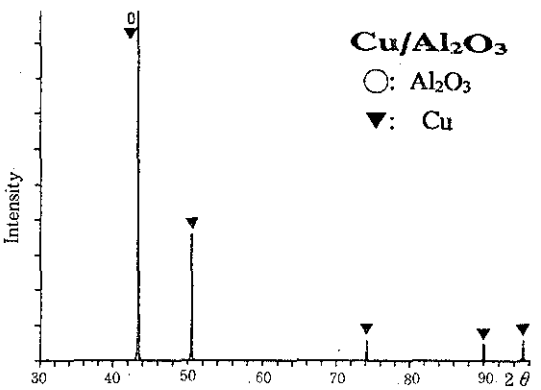


Fig. 4. XRD spectrum obtained from copper-coated alumina after heat treatment.

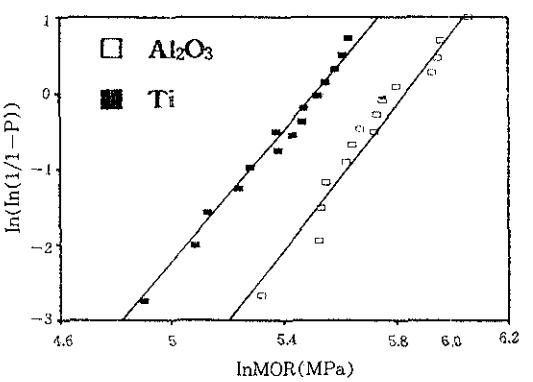
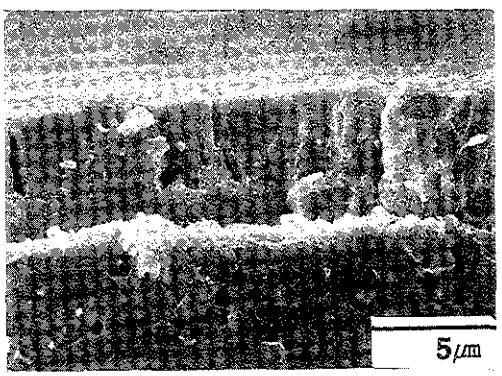
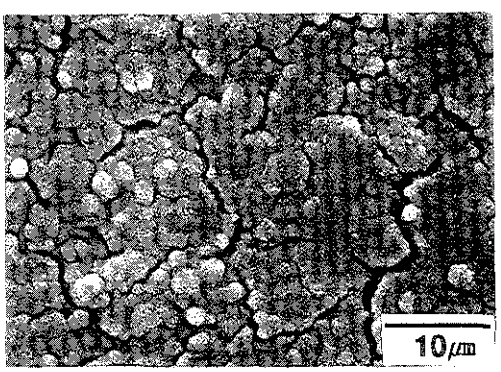


Fig. 5. Effect of Ti coating (■) on the MOR strength of Al_2O_3 compared with the uncoated Al_2O_3 (□) after same vacuum heat treatment for 30min at 1000℃.

강도가 현저히 감소함을 알 수 있다. 즉 증착하지 않은 시편의 열처리 후의 평균 곡강도가 310MPa인 반면 Ti증착 후 동일 열처리한 후는 평균 곡강도가 220MPa로서 29%의 곡강도 감소를 보여주고 있다. 이는 Ti과 Al_2O_3의 상호반응으로 곡강도가 감소한다는 보고와[10] 일치하고 있다. Fig. 6은 Ti 증착 및 열처리한 시편의 곡강도 시험 후 시편에 대한 SEM 사진으로 Fig. 6(a)는 증착층 단면이며 (b)는 증착층 표면의 사진이다. Fig. 6 (a)에서 보는 바와 같이 시편 파괴 후에도 Ti 증착층은 계면에서 분리되지 않고 Al_2O_3와의 접합 상태의 계면을 유지하고 있는 바 이는 서론에서 언급한 바와 같이 금속과 세라믹의 접합강도 향상을 위하여 활성금속 증착이나 활성금속 성분이 함유된 brazing filler metal을 사용하고 있는것과 동일한 현상으로 이해된다.



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photographs of Ti coated MOR bar for cross section (a) and top surface of coating (b).

Fig. 7은 Ti증착 후 열처리 전후의 X선 회절도로서 Ti증착층이 진공 열처리 후 티타늄 산화물인 TiO가 형성되어 있음을 알 수 있다. TiO의 형성이 본 실험에서 사용한 10^{-6}torr의 진공분위기하에서도 형성될 가능성을 배제할 수는 없으나 티타늄 산화물이 Ti과 Al_2O_3와의 상호 반응에 의하여도 형성될 수 있다.[11, 12] 또한 Fig. 7 (b)의 XRD 회절도에서 TiO이외에 Ti_3Al 피크가 나타나고 있는 바 이는 분위기보다는 열처리시 증착금속 Ti과 Al_2O_3의 계면반응으로 TiO가 생성되었음을 시준하고 있다. 열처리한 후 증착층 표면은 Fig. 6 (b)에서 보는 바와 같이 많은 표면 균열이 발생하고 있으며 이는 열처리 후 냉각시 증착층과 기판 Al_2O_3와의 열팽창계수 차이에 의한 열응력 때문이라고 사료된다. 이러한 미세균열은 표면이외에도 Ti증착층 내부에서도 보이고 있다(Fig. 6 (a)). 그러나 Ti증착의 경우에는 Cu증착과는 다르게 증착층과 Al_2O_3는 친밀한 접합계면을 유지하고 있고 계면접합 강도가 커서 3점 굽힘 시험으로 곡강도 시험시 증착층에 걸리는 인장응력으로 증착층 표면 및 내부에 있는 미세균열이 Al_2O_3 기판으로 쉽게 전파될 것으로 사료된다. 따라서 Al_2O_3 위에 Ti을 증착할시 균열의 형성 및 전파로 알루미나 곡강도의 저하가 유발된다고 생각할 수 있으며, 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력도 알루미나 강도의 감소에 기여할 수도 있을 것이다. 또한 문헌상의 보고에 의하면 다결정 상용 알루미나에는 CaO, MgO, SiO_2 등과 같은 불순물 때문에 입계

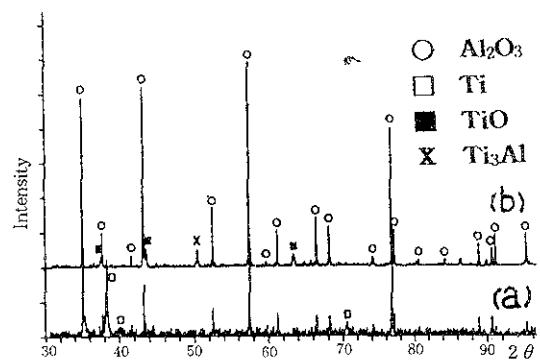


Fig. 7. XRD spectra of Ti-coated Al_2O_3 for as-coated(a) and after vacuum heat treatment(b).

에 비정질상이 존재하며[13] 티타늄과 비정질과의 상호반응때문에 비정질상의 결정화가 촉진되고 입계에 새로운 상의 형성으로 알루미나 세라믹의 강도를 저하시킨다고 하였는 바[14] 이 또한 본 실험에서 보인 바와 같이 Ti증착시 Al_2O_3의 곡강도 저하의 한 요인이 될 수 있을 것이다.

Fig. 8은 총 두께 3㎛의 Ti과 Cu의 cosputtering 증착과 $Cu/Ti/Al_2O_3$ 및 $Ti/Cu/Al_2O_3$ 이중층의 증착순에 따른 진공 열처리한 후의 Al_2O_3 곡강도의 변화를 보인 것이며 증착하지 않고 열처리한 Al_2O_3와 상호 비교한 것이다. 증착되지 않은 시편과 비교하여 Ti-Cu를 동시에 증착한 경우 Al_2O_3의 평균 곡강도는 22%감소한 243MPa이였으며 이중층 증착의 경우 증착 순서에 따라 곡강도에 변화가 있었다. 즉 $Cu/Ti/Al_2O_3$ 시편의 경우에는 평균 곡강도가 276MPa로서 증착하지 않은 시편과 비교하여 11%의 곡강도 감소가 있었으며, $Ti/Cu/Al_2O_3$ 시편의 평균 곡강도는 286MPa로서 증착하지 않은 알루미나의 곡강도 310MPa와 비교하여 8%의 곡강도 감소가 있었다. 또한 곡강도를 통계분포로 보인 Weibull plot(Fig. 8)에서 그림의 기울기는 Weibull modulus인 바 이는 곡강도 변동에 대한 척도를 나타낸다. 즉 낮은 기울기는 강도변화가 큰 것을 의미하며 이는 결함

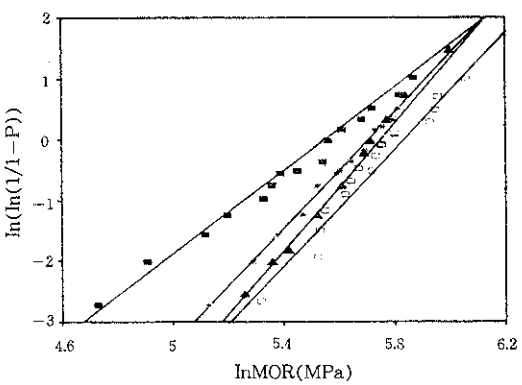


Fig. 8. Weibull distribution of the MOR strength of Al_2O_3 with various coatings after same vacuum heat treatment. Coatings : (□)uncoated, (■)Ti-Cu cosputtered single layer coating, (＊)$Cu/Ti/Al_2O_3$ bilayer coating, (▲)$Ti/Cu/Al_2O_3$ bilayer coating.

민감성이 증가하기 때문이다.[8] 그림에서 보는 바와 같이 Ti와Cu를 동시에 증착하였을 경우 Weibull modulus(m)는 m=3.3으로 증착하지 않은 시편의 값 m=5.1과 비교하여 낮은 값을 갖고 있는 바 이는 증착에 따라 알루미나의 곡강도가 표면결함에 대한 민감성이 증가한 것을 나타낸다. Ti과 Cu를 동시에 증착시킨 경우 이미 언급한 바와 같이 Ti은 Al_2O_3와의 반응성과 접합상태가 좋은 반면 Cu는 그렇지 못한 것을 고려하면 Ti-Cu를 동시에 증착한 경우에는, Ti성분이 Al_2O_3에 접하는 계면 부분에서는 친밀한 접합과 반응을 이루나(Fig. 6 참조) Cu성분이 Al_2O_3에 접하는 부분에서는 잘 접촉되지 않고 있는 등(Fig. 3 참조) 계면에서의 반응 및 접합상태가 불균일하여 곡강도의 감소와 더불어 Weibull modulus의 감소를 초래하였을 것으로 해석된다.

$Ti/Cu/Al_2O_3$ 시편의 경우 열처리한 후 증착층에 대한 EDS 선분석에 의하면 증착층에서 Ti과 Cu의 상호확산됨을 알 수 있었다. 이는 문헌에 보고된 상호확산 자료[15]를 이용하여 계산한 Ti과 Cu의 유효확산깊이가 각각 66㎛ 및 21㎛로 증착층 두께 3㎛보다 크기 때문이다. 더우기 $Ti/Cu/Al_2O_3$ 시편은 열처리 후 Ti과 Al_2O_3사이의 친화력 때문에 Fig. 9에서 보는 바와 같이 Al_2O_3 계면에 Ti성분이 enriched된 Ti의 편석현상이 관찰되고 있는 바 이는 Ti함유 활성 brazing으로 금속/세라믹을 접합시키는 경우에 발생하는 Ti 편석현상과[16] 동일하다.

Fig. 10은 $Cu/Ti/Al_2O_3$ 시편의 Ti 증착층 중앙부위에서의 EDS 스펙트럼인 바 O, Cu, Al, Ti의 원소가 보이며 시편을 금으로 추가증착 처리하였기 때문에 Au또한 나타나고 있다. 금속성분에 대한 성분분석을 하여보면 조성은 원자 구성비로 57%Ti, 25%Cu, 17%Al임을 알 수 있었는 바 열처리시 상기에서 언급한 확산에 의한 Cu이외에도 Al원소가 함유되고 있다. 이는 2~4wt%의 Ti을 함유한 활성 brazing filler metal을 사용하여 금속/세라믹을 접합시킬 때 Ti과 Al_2O_3의 상호반응으로 Al_2O_3의 분해반응이 일어나 계면에 Al과 O가 존재한다는 보고를[17] 고려하면 본 실험의 $Cu/Ti/Al_2O_3$ 경우에도 열처리시 Ti/Al_2O_3 계면에서

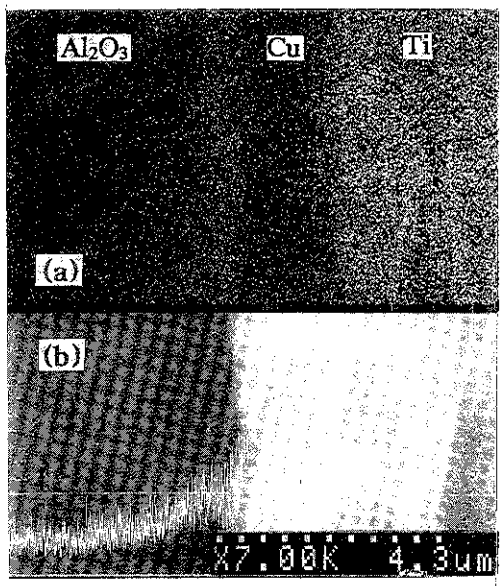


Fig. 9. Ti-mapping (a) and Ti-line profile (b) showing Ti-segregation into Al_2O_3 side with heating for a bilayer coating of Ti/Cu/Al_2O_3.

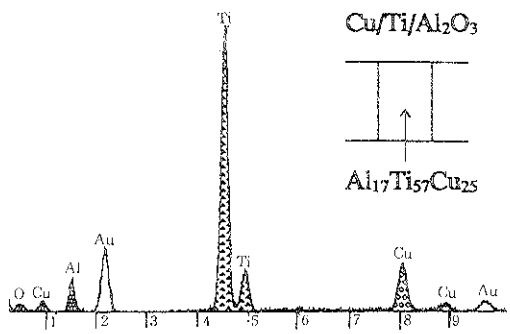


Fig. 10. EDS spectrum obtained at the center of Ti coating layer for Cu/Ti/Al_2O_3 specimen.

분해발생한 Al이 Ti 증착층으로 확산하여 존재한 것이라 생각할 수 있다. 이와 관련하여 Ti/Al_2O_3 시편의 XRD(Fig. 7 참조) 스펙트럼에서 열처리 후 Ti_3Al의 반응생성물이 보이고 있는 것도 분해발생한 Al과 증착층 Ti과의 반응에 의하여 생성되었음을 알 수 있다. 또한 알루미나에 cosputtering 및 이중 증착층에 대한 XRD 분석을 수행한 결과는 Ti이나 Cu의 단층 증착시와 동일하게 진공 열처리한 후 TiO와 Cu가 관찰되고 있다. 증착층이 단층이나 이중층 모두에서 TiO가 열처리 후 형성되고 있는 바, 이는 알루미나 계면에 Ti증착이나 편석으로 발생한 Ti과 Al_2O_3의 반응에 따른 Al_2O_3으로부터 분해생성된 산소가 증착층으로 열처리과정 중에 쉽게 확산하고 Ti과의 높은 친화력으로 TiO가 형성된 것으로 해석된다.

이상과 같은 연구결과를 종합하여 보면 알루미나 세라믹에 금속을 증착하였을 경우 알루미나의 곡강도 감소는 Ti/Al_2O_3>Ti-Cu cosputtering/Al_2O_3>Cu/Ti/Al_2O_3>Ti/Cu/Al_2O_3>Cu/Al_2O_3 순으로 나타났다. 금속 증착막의 총 두께가 3㎛인 바 Ti/Al_2O_3 시편이 동시증착이나 이중층증착의 경우보다 증착된 Ti의 양이나 두께가 크다. 즉 증착층과 알루미나 계면에서 증착 및 편석으로 형성된 알루미나와 반응성이 큰 활성금속 Ti성분의 양이나 Ti두께가 이와같은 순으로 감소하고 있는 바 알루미나 곡강도 감소는 활성금속 Ti과 Al_2O_3의 반응과 밀접한 관계가 있음을 시사하고 있다. 이와같은 결과는 Ti증착층 두께가 증가할수록 질화규소의 곡강도가 감소된다는 보고와 일치한다.[6] 현재 알루미나의 다양한 용도에 있어 활성금속 증착의 이점 때문에 활성금속을 증착시켜 사용되고 있으나 본 실험에서 보는 바와 같이 활성금속 증착이 알루미나의 곡강도를 감소시키는 단점 또한 보유하고 있다. 따라서 Ti이 증착된 알루미나를 고온에서 제조 및 사용할 경우 알루미나의 기계적 강도의 감소가 발생할 수 있는 바 용도에 따라 미리 제조 및 응용온도를 설정하는 것이 필요하다. 또한 금속 증착으로 금속/세라믹 접합방법의 변화를 기대할 수 있으나 접합강도 이외에도 세라믹 자체의 기계적 강도가 저하됨에 유념해야 할 것이다. 현재 이와관련 금속증착에 따른 확산접합법의 개선에 관한 연구를 본 실험실에서 진행하고 있다.

4. 결 론

알루미나에 총 3㎛ 두께의 Ti과 Cu를 sputter 증착시킨 후 1000℃에서 30분간 진공(10^{-6}torr) 열처리한 후 3점 굽힘시험을 통하여 금속 증착층이 알루미나의 곡강도에 미치는 영향을 분석하여

다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 비활성 금속인 Cu를 증착하였을 경우 Al_2O_3와의 반응성과 접합특성이 나빠 곡강도는 증착되지 않은 시편과 차이가 없었다.

2) 활성금속 Ti를 증착하였을 경우에는 평균 곡강도가 220MPa로서 증착전과 비교하여 29%의 곡강도 감소가 있었다.

3) 곡강도 변화는 Ti/Al_2O_3, Ti-Cu cosputtering/Al_2O_3, $Cu/Ti/Al_2O_3$, $Ti/Cu/Al_2O_3$, Cu/Al_2O_3의 순으로 곡강도 저하가 감소하였는 바 이는 증착층과 알루미나 계면에서의 반응성과 접합성이 좋은 활성금속 Ti성분의 양이나 Ti두께가 이와같은 순으로 감소하는 것과 연관된다.

후 기

본 연구는 1993년도 교육부 지원 학술진흥재단의 자유공모(지방대학 육성) 과제 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. R. Tummala : J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 895
2. M. M. Schwartz : Ceramic Joining, ASM (1990)
3. O. M. Akselsen : J. Mater. Sci., 27 (1992) 1989
4. H. Sueyoshi, M. Tabata, Y. Nakamura, and R. Tanaka : J. Mater. Sci., 27 (1992) 1926
5. R. E. Loehman and A. P. Tomsia : Am. Ceramic. Soc. Bull., 67 (1988) 375
6. S. Kang, E. M. Dunn, J. H. Selverian, and H. J. Kim : Amer. Ceram. Soc. Bull., 68 (1989) 1608
7. P. Kumar and V. A. Greenhut : Metal-Ceramic Joining, TMS (1991) 247
8. T. H. Courtney : Mechanical Behavior of Materials, McGraw Hill (1990)
9. A. C. D. Chakladder and A. M. Armstrong : J. Am. Ceram. Soc., 51 (1968) 630
10. S. Kang and J. H. Selverian : J. Mater. Sci., 27 (1992) 4536
11. H. Selverian : Ph D. Dissertation, Lehigh Univ, Bethlehem, PA (1988)
12. X. L. Li, R. Hillel, F. Teyssandier, S. K. Choi, and F. J. J. Van Loo : Acta Metall., 40 (1992) 3149
13. C. A. Powell-Dogan, A. H. Heuer, M. J. Ready, and K. Merriam : J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991) 646
14. C. Sung and K. J. Ostreicher : Ceram. Engr. Sci. Proc., 12 (1991) 2222
15. E. A. Brandes : Smithells Metals Reference Book, Butterworths (1983)
16. R. E. Loehman : Am. Ceram. Soc. Bull., 68 (1989) 391
17. M. B. Chamberain : J. Vac. Sci. Tech., 152 (1978) 240