

ISG법에 의한 금속과 세라믹기판과의 밀착력 향상

김동규, 이홍로, 추현식*

충남대학교 공과대학 금속공학과
 * 조선대학교 공과대학 금속공학과

Adhesion improvement between metal and ceramic substrate by using ISG process

D. K. Kim, H. R. Lee, H. S. Chu *

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University
 * Department of Metallurgical Engineering, Chosun University

Abstract

Ceramic is select for an alternative substrate material for high-speed circuits due to its low-thermal expansion. As, in this study, ceramic was prepared by ISG (interlayer sol-gel) process using metal salts and a metal alkoxide as the starting materials. Generally ceramic substrate is used electroless copper plating for the metallization. But it has been indicate weakly the adhesion strength between the substrate and copper layer. Therefore, this research, using the ISG process on the preparation of homogeneous and possible preparation at law temperature fabricated sol solution. Using of the dip coating method was coated for the purpose of giving the anchoring effect on the coating layer and enhancing the adhesion strength between the Al_2O_3 substrate and copper layer.

This study examined primary the characteristic of the sol making condition and differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) were mearsured to identify the crystal phase of heat treatment specimens. The morphology of the coated films were studied by scanning electron microscopy (SEM). As a resurt, XRD analysis was obtained patterns of α -cordierite after heat-treatment about 2 hours at $1000^\circ C$. SEM analysis could have seen a large number of voids on coated film. The more contants of Al_2O_3 Wt% was increased the more voids was advanced. Peel adhesion strength has a maximum in the contants of the TEOS:ANE of 1:0.7 mole%. In this case, adhesion strength has been measured 1150gf, peel adhesion strength were about 10 times more than uncoated of the ceramics film.

1. 서 론

세라믹기판 위에 metalization 방법에는 paste법, 진공증착법, 무전해도금법 등이 사용되고 있으며,

이중에서 무전해 도금 방법은 조작성이 간단하고 비교적 생산비가 저렴하며 재현성이 뛰어나다는 장점등으로 인하여 많은 분야에서 사용되고 있으나, 밀착강도를 요하는 열충격소자 등에 사용되는 경

우 도금층과 세라믹 기판층과의 밀착강도가 저하하는 등의 단점이 지적되고 있다¹⁾. 세라믹을 금속화하는 경우에 귀금속 paste를 열적 용착하여 밀착강도를 높이는 방법²⁻⁴⁾과 Ar⁺ 이온 레이저 조사에 의해 무전해 동도금 촉매인 파라듐층을 활성화시키는 방법⁵⁾ 등이 제시되고 있다. 그러나 귀금속 paste의 경우 가격의 변동폭이 크고 안정적인 공급, 복잡한 형상의 금속화 등에 문제점이 있으며, 후자의 경우 제품의 형상이나, 생산원가면에서 적용범위가 제한되기 때문에 최근에는 무전해 도금을 기판에 직접 행하여 생산성과 경제성을 개선하려는 연구가 진행되고 있다. 통상 무전해 도금으로 만족할 만한 밀착강도를 얻기가 어렵기 때문에 도금층과 세라믹층간의 밀착력은 물리적인 anchor효과가 요구되므로 세라믹 기판의 표면에 다수의 요철을 부여하여 요철부에 전착층을 침투시킴으로서 밀착강도를 향상시키는 것이 바람직하다. 그러기 위해서는 세라믹기판을 에칭하여 요철을 만들어주거나 또는 세라믹층과 금속층간에 요철이 형성되는 층을 삽입하는 방법이 제시된다. 그러나 전자의 경우 세라믹의 안정적인 특성으로 인하여 에칭이 어렵기 때문에 본 연구에서는 (1) 저온 합성이 가능함으로서 세라믹에 대한 저온 소결이 가능하고, (2) 다성분계 세라믹의 균질한 합성이 가능하며, (3) 새로운 조성의 합성이 용이하고, (4) 액체상태에서 고체생성물이 되므로 생산효율이 높은 장점을 가지고 있는 ISG(interlayer sol-gel)법⁶⁻⁸⁾을 이용하였는데 이러한 균일성, 고순도 및 저온합성 등의 장점으로 인해 전자재료 분야에서도 많은 응용연구가 진행되고 있다.

따라서 ISG(interlayer sol-gel)법인 금속알콕사이드와 물과의 가수분해반응을 함으로써 생기는 수화물을 이용하여 여러형태의 특성에 부합하는 성질을 부여할 수 있는데, 본 연구에서는 ISG법을 이용하여 세라믹을 합성·코팅하여 소재에 미세한 기공을 형성시킴으로서 기공의 발달에 의해 anchoring effect를 세라믹 표면에 부여함으로써 세

라믹 소재의 금속화 과정시 기판과 전착층간의 밀착강도를 개선하고자 본 연구를 하였다.

2. 실험방법

금속알콕사이드에 의해 다성분의 그라스·세라믹스를 합성하는 경우 각 금속알콕사이드의 가수분해속도가 다르므로 부분가수분해 방법을 이용하게 되며 금속알콕사이드가 매우 고가이고, 반응성이 매우 빠르기 때문에 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하고자 출발원료의 일부는 가격면에서 저렴한 금속염을 사용하였고, 가수분해속도를 제어하여 균질성이 높고, 불순물을 함유하지 않는 투명 졸을 합성하였다. 세라믹기판 위에 코팅하기 위한 최적조건인 투명한 졸을 만들기 위해 예비 실험을 통하여 기본 용액을 설정하였고, 그 조성을 Table 1에 나타내었다. 출발 원료로 사용한 금속알콕사이드는 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (Tetraethyl orthosilicate, 이하 TEOS라 명명함)를 사용하였고, 고가인 금속알콕사이드 대신에 가격면에서 저렴하고, 합성하기 용이한 금속염으로는 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aluminum Nitrate Enneahydrate, 이하 ANE라 명명함)와 MgO 의 출발물질로서 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Magnesium Acetate Tetrahydrate, 이하 MAT라 명명함)를 사용하였으며 가수분해에 필요한 증류수는 금속염에 함유하는 결정수와 금속염의 용해로 용액이 산성으로 되는 것을 이용하여

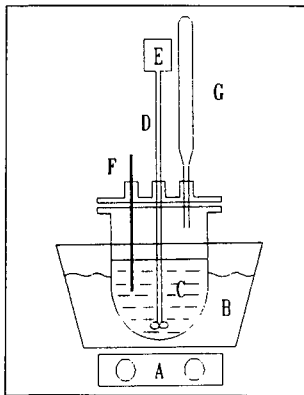
Table 1. Composition of precursors for SiO_2 - Al_2O_3 - MgO system sol.

composition	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
g	25	11.4	30.2	34.0
		9.09		
		50		
		15.0		
		18.8		
		22.6		
		26.4		
mole	1	0.3~0.9	0.4	7.75

산촉매를 대신하였다. 용매로 사용되는 알코올은 무수에틸알콜을 사용하였다. Fig. 1에 반응조의 개략도를 나타내고 있으며, 투명한 졸의 제조를 위해 합성물질인 금속알콕사이드의 가수분해속도가 비교적 느리기 때문에 TEOS의 가수분해를 먼저 행하여 부분 가수분해 반응을 진행시킨 후 ANE와 MAT를 다른 용기에서 부분 가수분해 반응을 진행시켜 두 가지 투명졸을 교반하면서 혼합하여 24hr 상온에서 연속 교반을 진행하여 가수분해 반응을 완료하였다. Fig. 2에 투명졸 합성공정을 나타내었다.

기판두께가 6.5mm의 후막용 96% 알루미늄기판을 10cm×10cm의 넓이로 레이저 컷팅하여 기판을 탈지액으로 탈지를 하고, 아세톤으로 초음파세척을 하여 기판을 준비한 후 무색투명의 균질한 코팅용액으로 제조된 졸에 침적법으로 코팅을 행하였다. 기판에 대한 용액의 젖음성을 좋게 하기 위하여 기판을 boiling되는 인산용액에 1차 에칭을 하였고, 코팅 후 공기 중에서 3분간 정치한 후 건조로에서 80℃로 24시간 건조하여 본소성하였다.

침적법에 의해 얻어진 코팅막의 소성은 관상전기로 사용하여 대기중에서 1100℃ 온도에서 2시간 진행하였다. 소성 종료 후 100℃ 이하로 관



A : Hot plater B : Water bath
C : Reaction bath D : Stirrer
E : Speed controller F : Thermometer
G : Reflux condenser

Fig. 1. An experimental apparatus for sol synthesis.

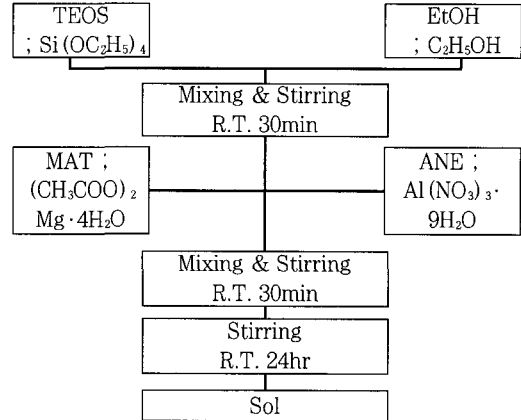


Fig. 2. Experimental procedures for $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system film fabrication.

내 온도가 떨어지면 시료를 로심판 밖으로 빼내고, 실온 공기 중에서 냉각하였다. 또한 코팅막의 후막화를 위하여 코팅과 소성을 반복하는 반복 코팅을 행하였다.

세라믹기판 위에 무전해 도금을 행하는 경우 가장 큰 문제점으로 지적되는 것이 기판과 도금층간의 밀착력이 비교적 약하기 때문에 본 실험에서는 무전해 도금을 기판에 직접 행하기 위해 투명졸 코팅 후 소성을 하여 코팅층에 형성되는 crack과 void에 의한 요철을 부여함으로써 무전해도금시 anchor효과를 기대하였다. 삽입층이 코팅된 기판에 파라핀 촉매화 처리를 하여 무전해 동전착을 위한 전처리를 하였고, 파라핀 촉매화 처리시 10% HCl으로 활성화 처리를 5분간하여 촉매화 처리시 존재하는 Sn^{4+} 를 제거하여 거친 무전해 도금층의 형성을 방지하였다. 전처리를 행한 후 무전해 도금을 10분간 실시하여 기판위에 전도성을 부여하고, 전도성이 생성된 기판위에 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}$ 의 비가 10/1인 황산동 용액을 선택하여 전해동 도금을 하였다. 전해동 도금은 평균전류밀도 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 에서 30분간 실시하였고, 동도금 후 수세와 건조를 하여 밀착력 시험용 시료를 준비하였다.

밀착력 시험은 일반적으로 사용되고 있는 밀착력 테스트용 테이프를 사용하여 밀착시켜서 테이프를 떼어 내어 측정하는 방법보다는 좀더 정량화

된 방법으로 도금이 완료된 시료를 증류수, 아세톤, 증류수 순으로 초음파세척을 하여 탈지시킨 후 photo etching공정에 의해 $W10 \times L100$ mm로 측정용 기판을 에칭하여 측정부위만을 노출시켜 준비한 후 90° 에서 인장응력을 가하여 밀착 강도를 측정하는 peeling tester를 이용하여 밀착 강도를 정량화 함으로서 보다 더 정확한 밀착강도값을 측정하였다. Fig. 3에 peeling tester를 나타내고 있다.

합성시료의 균질성 및 열처리에 의한 결정화 거동 사이에는 밀접한 관계가 있으므로 이를 관찰하기 위해 열중량시차분석(Differential Thermal Analysis) 장치로 DTA곡선을 측정하였으며, 코팅막의 형상과 각성분의 분포는 SEM, EPMA에 의해 조사하였고, 조성분석은 EDAX를 병행하여 조사하였다. 시료분말의 결정상은 X선회절 장치에 의해 결정상을 관찰하였고, 미세조직 관찰은 O.M.나 SEM으로는 결정립이 너무 미세하여 잘 관찰되지 않아 TEM을 이용하였다.

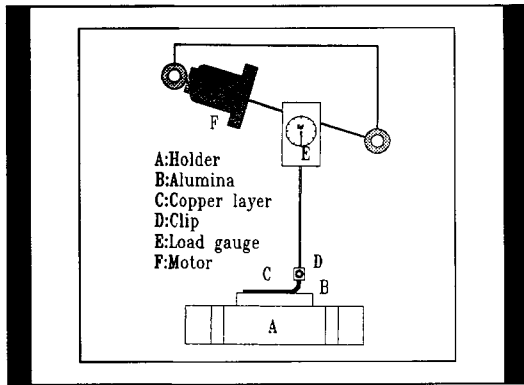


Fig. 3. Schematic diagram of peeling tester.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용액의 제조

제조한 코팅용액은 무색 투명하고 실온에서 방치하여도 1개월 정도는 외견상 변화를 나타내지 않을 정도로 안정하였다. 일반적으로 졸겔법에 의

해 합성되는 세라믹은 열처리에 의한 결정화가 일어나므로 열중량시차분석(Differential Thermal Analysis) 장치로 DTA곡선을 측정하므로써 결정화 거동을 예측하게 된다. 따라서 합성한 코팅용액을 80°C 의 건조기 속에서 24시간동안 건조하여 1100°C 의 온도에서 2시간 열처리하여 얻어진 분말(A)과 열처리를 하지 않고 건조에 의해서만 준비된 시료(B)를 1200°C 까지 가열하였을 때의 DTA 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분석결과 열처리한 시료에서는 큰변화를 관찰할 수 없었는데 이는 1100°C 의 열처리에 의해 이미 결정화가 진행되었음을 추측할 수 있으며, 열처리를 하지 않은 시료(B)의 경우 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 사이에서 흡열반응이 일어나고 있으며 이는 분말에 남아 있던 수분의 증발로 생기는 결과라 판단된다. 또한 200°C 부근의 발열반응은 알코올의 연소에 의한 산화반응으로 생각되며, 400°C 부근의 발열 peak는 유기물의 산화에 의한 결과라 생각된다. 약 1010°C 에서 나타나는 DTA곡선의 변화는 이 온도 이상에서 결정화가 진행되고 있음을 나타내는 결과로 판단된다. 위 결과로부터 본 실험에 의해 합성된 세라믹코팅막은 졸겔법으로 만들어지는 전형적인 세라믹의 열 분석 곡선을 나타내는 것으로 판단된다.

3.2. 코팅 막의 관찰

무색투명의 균질한 코팅용액으로 합성된 졸에 침적법으로 코팅 후 1100°C 온도에서 2시간 본소

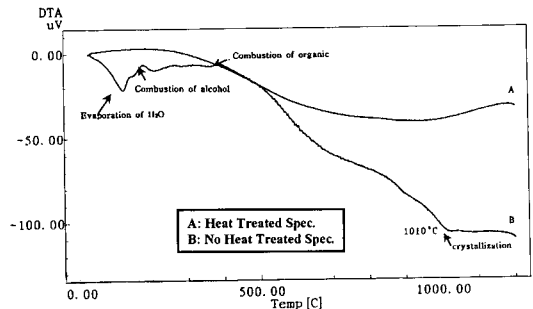


Fig. 4. DTA analysis of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system gel.

성을 행하여 SEM으로 코팅 박막의 형상을 관찰하였다. Fig. 5는 1100°C에서 TEOS와 ANE의 mole 비 변화에 따른 코팅 박막의 표면 층을 나타내고 있다. ANE의 양이 증가할수록 크랙이 서서히 줄어들어 대신 다수의 미세한 기공의 분포가 증가하고 있음을 관찰할 수 있었다. 그림 A보다는 B와 C에서 상대적으로 많은 기공이 존재하는 것을 알 수 있으며 특히 그림 C에서 크랙은 거의 존재하지 않고 미세한 기공만이 균일하게 분포하고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 5의 D는 기판과 코팅막의 젖음성을 관찰하기 위해 코팅된 기판을 laser로 notch를 주어 파단하여 단면을 관찰하였다. 코팅된 막이 세라믹기판의 grain에 비교적 양호하게 wetting되어 기판과 코팅층간에서의 부풀음과 같은 현상은 관찰할 수 없었으며 또한 본 소성후 무수히 많은 기공이 존재하는 것을 단면 그림을 통해 확실히 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 코팅박막층이 세라믹기판과 금속전착층 사이에 물리적인 anchoring effect를 충분히 부여할 수 있으리라 판단되었다.

전조셀을 1100°C에서 2시간 열처리하여 EDAX 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내고 있다. 그 결과 첨가된 출발물질이 첨가량에 따라 고르게 분포하고 있는 것을 관찰하였다. 이로서 코팅막의 가수분해 및 축중합반응이 비교적 잘 이루어진 것으로 판단된다. 또한 같은 시료를 X-ray분석한 결과를 Fig. 7에 나타내고 있다. 분석결과 α -cordierite가 주 peak를 형성하고 있음을 알 수 있었으며 그 이외에 Mulite와 SiO_2 가 diffraction되는 것을 볼 수 있었다. 또한 투과형전자현미경 (TEM)을 사용하여 열처리 전, 후의 시료를 관찰한 결과 열처리 전에는 비정질형태의 패턴이 나타났으며, 열처리가 진행됨에 따라 결정화거동이 일어나고 있음을 알 수 있으며 (Fig. 8) 본 실험을 통하여 SiO_2 - Al_2O_3 -MgO system의 졸-겔 합성을 통하여 결정화세라믹의 형태인 α -cordierite가 합성된 것을 알 수 있었다. Cordierite는 선팽창계수가 매우 작고(1

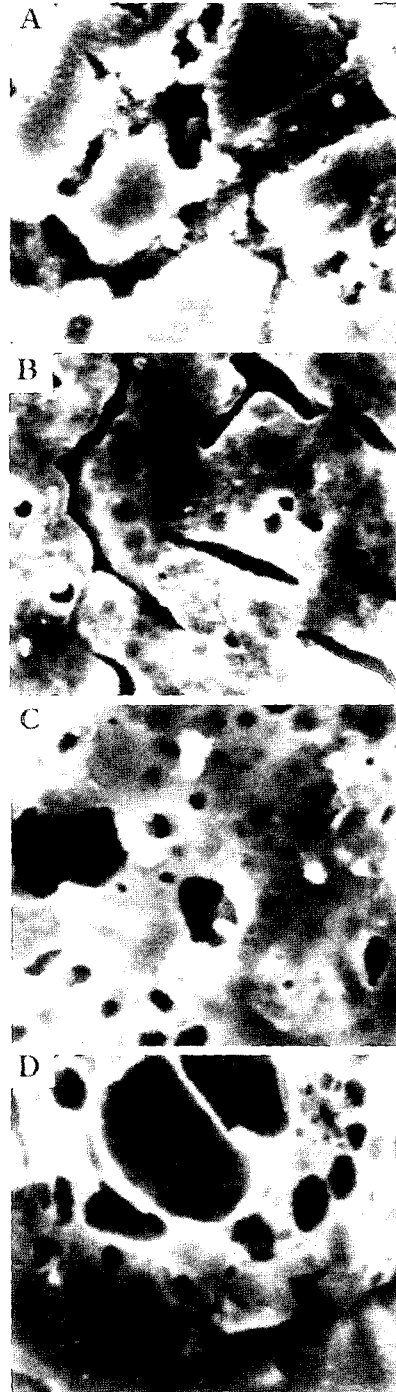


Fig. 5. SEM micrographs of gel coated surface after calcination at 1000°C
(A) TEOS:ANE=1:0.3 (B) TEOS:ANE=1:0.4
(C) TEOS:ANE=1:0.5 (D) Cross section

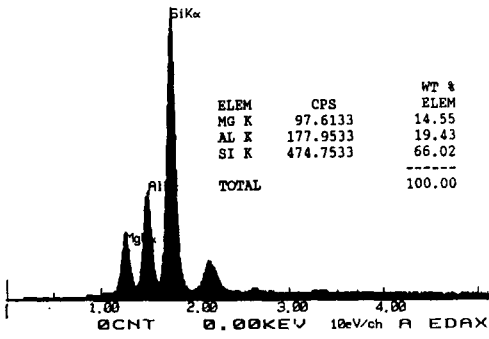


Fig. 6. EDAX analysis result of SiO₂-Al₂O₃-MgO system.

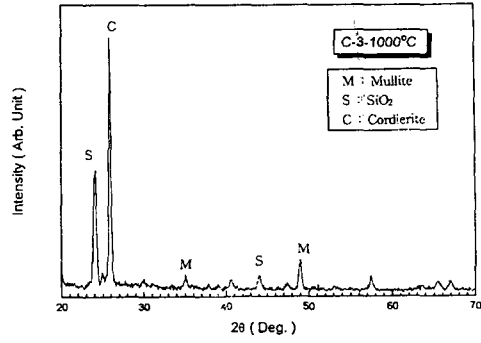


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of SiO₂-Al₂O₃-MgO system.

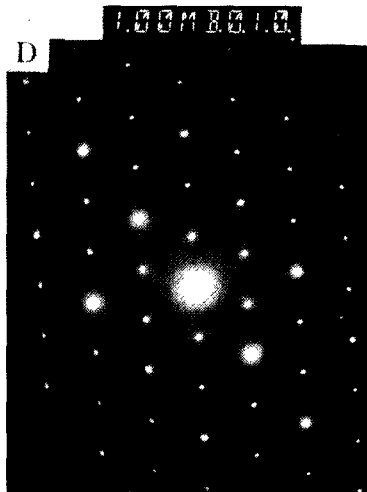
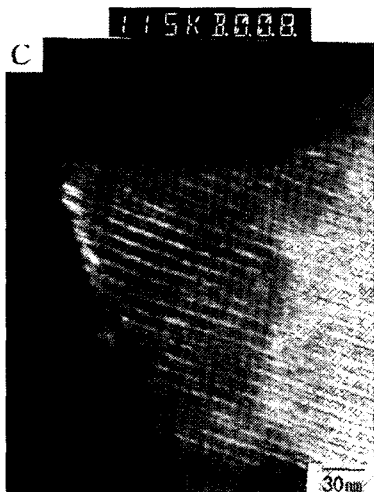
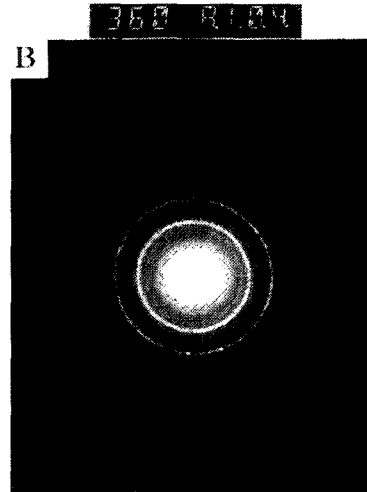


Fig. 8. TEM micrographs of SiO₂-Al₂O₃-MgO system. A & B ; Before H.T. C & D ; After H.T.

$\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $25 \sim 800^\circ \text{C}$), 비투전율 (5.0 at 1 MHz) 이 알루미늄보다도 작은 특징을 가지는 재료이며, 저투전성으로 알루미늄 대신에 집적회로기판 재료로서 주목받고 있다. 따라서 본 연구를 통하여 합성·코팅된 코디에라이트세라믹은 직접회로 기판재료로 사용하는데 기여할 것을 판단된다.

3. 3. 세라믹기판과 금속층간의 밀착강도 평가

본 실험에 사용한 peeling tester는 박리 속도 25mm/min, 박리 거리 100mm, 박리 폭을 10mm로 조정하고, 박리 하중을 인가함으로써 밀착강도값을 정량화하였다. 측정시료는 증류수, 아세톤, 증류수 순으로 초음파세척을 하여 탈지시킨 후 photo etching공정에 의해 $W10 \times L100\text{mm}$ 로 측정용 기판을 에칭하여 측정부위만을 노출시켜 준비한 후 90° 에서 인장응력을 가하여 밀착 강도를 측정하는 peeling tester를 이용하여 밀착 강도를 정량화하였다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내고 있다. $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ System 합성 및 코팅한 경우 TEOS와 ANE의 몰 변화에 따른 밀착강도값을 조사한 결과 매우 높은 밀착강도 상승작용을 하고 있음을 알 수 있었다. 이는 세라믹 기판과 금속층간의 밀착기구는 물리적인 anchoring effect가 가장 지배적인 작용을 하며 crack의 발달보다는 미세한 pore의 발달로 인하여 충분한 anchoring ef-

fect가 발휘되었기 때문이라 판단된다. TEOS와 ANE의 몰비가 1:0.7의 경우에 가장 우수한 밀착강도값을 보였으며 이는 코팅하지 않은 시료에 비해 약 20배의 밀착강도 값을 보여주고 있었다. 이 결과는 전자현미경을 통하여 시료 표면을 관찰한 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

ISG법에 의한 세라믹기판과 동 전착층간의 밀착강도를 개선하기 위한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Si-Alkoxide와 금속염의 가수분화와 축중합 반응후 얻어진 코팅막의 XRD분석 결과 α -cordierite상이 주상인 것을 알 수 있었다.

2) 졸 코팅 결과 TEOS:ANE의 mole비가 1:0.5 이상에서 열처리 후 미세한 기공이 발달 하는 것이 전자현미경에 의해 관찰되었고, 이는 세라믹 기판과 금속층간에 anchoring effect로서 충분한 작용하는 것으로 판단된다.

3) Al 금속염의 양이 증가할수록 크랙보다는 기공의 밀도가 증가하였고, TEOS와 ANE의 몰비가 1:0.7의 경우에 가장 우수한 밀착강도값을 보였으며 이는 코팅하지 않은 시료에 비해 약 20배 이상의 밀착강도 값을 보여주고 있었다. 이때의 밀착강도 값은 1150gf/cm의 매우 높은 밀착강도 값을 나타내었다.

참고문헌

1. Shinichi HOTTA : Adhesion of Electroless Nickel Plating on Glass:金屬表面技術, 44 (1993) 831
2. John U. Knickerbocker : Overview of the Glass-Ceramic/Copper Substrate-A High-Perform-

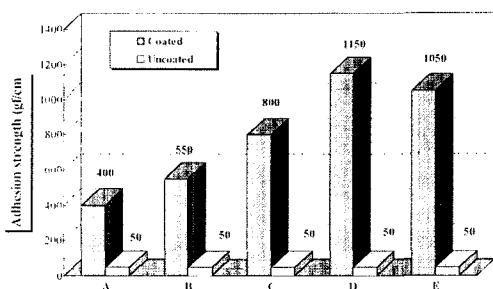


Fig. 9. Adhesion strength of copper layers on ceramic boards after sol coating as interlayers. (Mole ratio of TEOS:ANE)
 (A) 1:0.3 (B) 1:0.5 (C) 1:0.6
 (D) 1:0.7 (E) 1:0.9

- ance Multilayer Package for the 1990s, American Ceramic Society Bulletin, 71 (9) (1992) 1393-1401
3. Ahmet R. Selcuker : Multilayer Ceramic Capacitors, American Ceramic Society Bulletin, 72 (11) (1993) 88-93
 4. Howard Mizuhara : High-Reliability Joining of Ceramic to Metal, American Ceramic Society Bulletin, 68 (9) (1989) 1591-1599
 5. O. Dupuis : Laser-induced prenucleation and/or metallization of alumina substrates by a new palladium resin : Applied Surface Science, 62 (1992) 269
 6. David A. Ward : Preparing Catalytic Materials by the Sol-Gel Method: Ind. Eng. Res., 34 (1995) 422
 7. Tadanori SEI : Preparation of Cordierite Ceramics by the Sol-Gel Process and Their Properties : Journal of the Ceramic Society of Japan, 101 (1993) 824
 8. Masayuki NOGAMI : Effect of Hydrolysis Conditions of the Polycondensation of Al-O-Si Alkoxide : Journal of the Ceramic Society of Japan, 97 (1989) 219