

# 세라믹 表面의 銅메탈라이징法에 관한 研究

## A Study on the Copper Metallizing Method of Ceramic Surface

김 영식 : 한국해양대학교 재료공학과  
김 윤해 : 한국해양대학교 재료공학과  
최 영국 : 종합플스타  
\* 김 정관 : 한국해양대학교 대학원

### 1. 서론

세라믹 표면의 메탈라이징(Metallizing)은 세라믹과 금속의 복합화기술의 하나로써 앞으로 이의 응용이 다양한 분야에 걸쳐 기대되고 있다. 그 중 중요한 응용분야로서는 세라믹과 각종 금속과를 대기중에서 브레이징접합하여 매우 가혹한 분위기에서 작동되는 각종 기계, 구조물용 부품을 개발하는 분야와, 세라믹 표면에 전기회로나 전극을 구성하여 전기·전자기기의 핵심부품을 개발하는 분야를 들 수 있다. 따라서, 세라믹 표면의 메탈라이징에 관한 연구는 기계, 전기·전자분야 등에서 활발히 연구되고 있다.

지금까지 개발된 세라믹 표면의 메탈라이징법은 素地재료에 피막이 형성될 때 피막형성물질의 상태에 따라 크게 氣相法<sup>1-3)</sup>, 液相法<sup>4-7)</sup>, 固相法<sup>8-10)</sup>으로 분류할 수 있다.

그러나, 固相法 중에서 유화동법이나 銅메탈라이징법을 제외한 나머지 방법들은 高價의 장비나 복잡한 공정을 필요로 하고, 또한 저진공 분위기나 불활성 또는 환원성 분위기를 필요로 하는 등 많은 문제점이 지적되고 있다. 여기서, 유화동법이나 銅메탈라이징법은 대기중에서 메탈라이징이 이루어지는 공정으로서 경제성面에서 탁월한 특징을 가지며, 세라믹과 금속의 접합 수단으로 연구된 방법이나, 이에 관한 연구는 매우 적기 때문에 그 방법이 아직 체계적으로 확립된 단계에 와 있지 않으며, 특히 그 응용에 있어서 전기·전자분야에의 응용연구는 전혀 이루어지지 않았다.

따라서, 本 연구에서는 이상의 문제점을 해결하기 위하여 既存의 유화동법이나 銅메탈라이징법을 기본으로 하되, 전자회로 제작분야에 응용할 수 있도록 전기·전자적 특성이 탁월한 銅메탈라이징공정을 확립하여 이 방법을 세라믹 회로基板 개발에 응용하고자 한다.

### 2. 실험방법

本 실험에 사용한 素地재료는 96% 알루미늄( $Al_2O_3$ )세라믹이고, 피막재료로는 일반 시중에서 쉽게 구입할 수 있는 銅系화합물( $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $CuS$ ,  $Cu$ )을 사용하였다.

銅系화합물( $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $CuS$ ,  $Cu$ )을 미세한 분말로 만들고, 용제와 카오린을 혼합하여 유기바인더에 의해 페이스트 상태로 만들어, 스크린 인쇄법에 의해 세라믹 표면에 도포한 후, 대기중에서 가열처리를 실시하였다. 이때 카오린의 함량에 따라 燒成시간, 燒成온도, 환원시간을 달리하여 실험하였다.

銅메탈라이징층의 전기적 특성을 평가하기 위하여 4 探針法 (4-point-probe)을 사용하여 銅메탈라이징층의 面抵抗을 측정하였다.

銅系화합물( $Cu_2O$ ,  $CuS$ )과 카오린의 성분변화에 따른 銅메탈라이징층의 접합강도를 시험하기 위하여 자체 제작한 3점 굽힘시험용 고정장치를 부착하여 만능재료시험기(INSTRON사제 8032)에

의하여 실시하였다.

銅메탈라이징층의 미세조직과 원소간의 확산거동을 주사식 전자현미경(SEM)과 EDAX로 관찰하여 세라믹과 銅메탈라이징층이 야금학적으로 접합이 양호하게 이루어졌는지의 여부를 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 銅메탈라이징층의 전기적 특성

銅系화합물 페이스트의 성분변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 조사한 결과,  $Cu_2O$ 의 면저항 특성이 가장 양호하였으며, 다음으로  $CuO$ ,  $CuS$ ,  $Cu$ 순이었다. 또한, 메탈라이징 공정에 따른 면저항 특성을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

銅系화합물( $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $CuS$ ,  $Cu$ ) 페이스트의 성분변화 및 燒成시간의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 평가한 결과 모든 銅화합물이 15분 燒成시 가장 작은 면저항 값을 나타내었다.

銅系화합물 페이스트의 성분변화 및 燒成온도의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 평가한 결과  $CuO$ 는  $1000^{\circ}C$ ,  $Cu$ 는  $950^{\circ}C$ 에서 각각 가장 작은 면저항 값을 나타내었으며,  $900^{\circ}C$ 까지는 燒成은 되나 접착력이 약하여 굽으면 銅층이 세라믹 基板으로 부터 박리되었다.  $CuS$ 의 경우는  $850^{\circ}C$ 이하의 온도에서는 燒成이 이루어지지 않았으며,  $850^{\circ}C$ 에서 가장 작은 면저항 값을 나타내었고 온도가 올라감에 따라 면저항 값이 커졌다.

銅系화합물 페이스트의 성분변화 및 환원시간의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성은  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Cu$ 와  $Al_2O_3$ 간의 화학반응을 분말을 이용해서 검토한 결과  $350\sim 700^{\circ}C$ 에서  $CuAl_2O_4$ 가 형성되지만  $Cu$ 가  $Cu_2O$ 나  $CuO$ 보다는 환원시키기 어렵다는 결론을 얻었다<sup>11~12)</sup>. 따라서 3분 정도에서 환원이 거의 이루어졌다 하더라도  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $Cu$ 의 면저항 값은 각각 차이가 났다.

예비실험을 통하여 가장 작은 면저항 값이 얻어진  $Cu_2O$ 의 경우는 접착력을 향상시키기 위하여 카오린을 첨가하여 페이스트상으로 제작한 후,  $Cu_2O$ 와 카오린의 성분변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 값을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

$Cu_2O$ 분말에 카오린을 30% 혼합한 基板에서는 면저항 값의 오차가 심하고, 一部分에서는 면저항 값이 측정되지 않았다. 따라서 本 실험에서는  $Cu_2O$ 분말에 카오린을 혼합하지 않은 경우와, 카오린을 10%, 20% 혼합한 실험 결과에 대하여 고찰하고자 한다.

$Cu_2O$ 와 카오린의 성분변화 및 燒成시간의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 평가한 결과 카오린의 함량에 관계없이 燒成시간이 경과함에 따라 면저항 값은 감소하여 15분 燒成時 가장 작은 면저항 값을 나타내고, 燒成시간이 길어짐에 따라 면저항 값이 커지는 경향을 나타내었다.

$Cu_2O$ 와 카오린의 성분변화 및 燒成온도의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 평가하기 위하여 銅의 용점인  $1083^{\circ}C$ 를 기준으로 실험한 결과,  $1060^{\circ}C$ 이상에서는 페이스트 자체가 응집된 상태로 나타났으며,  $1083^{\circ}C$ 에서  $1060^{\circ}C$ 까지 燒成온도를 낮추어 가며 실험한 결과, 응집된 덩어리가 점점 작아지면서, 결국  $Cu$ 와  $O$ 의 공정온도인  $1060^{\circ}C$ 이하에서 銅메탈라이징층이 형성되나, 표면이 일부 응집되어 매끄럽지 못하였다. 따라서, 가장 양호한 銅메탈라이징층이 형성되는 燒成온도는  $1000^{\circ}C$ 라는 것이 확인되었다.

$Cu_2O$ 와 카오린의 성분변화 및 환원시간의 변화에 따른 銅메탈라이징층의 면저항 특성을 평가한

결과 3분 환원시 가장 양호한 면저항 값이 얻어지고 환원시간이 길어짐에 따라 조금씩 면저항 값이 높아짐을 알 수 있었다.

### 3.2 銅메탈라이징층의 기계적 특성

Cu<sub>2</sub>O와 CuS분말에 카오린을 혼합하였을 경우가, 카오린을 혼합하지 않았을 경우보다 비교적 접합강도가 높다는 것을 알 수 있는 데, 이것은 카오린을 첨가함으로써 젖음성이 향상되고, 침투 깊이가 깊어졌기 때문이다.

또한, Cu<sub>2</sub>O가 CuS보다 접합강도가 더 높으며, 카오린을 15% 혼합하였을 때가 접합강도가 가장 양호하다는 것을 알 수 있었다.

계면의 미세조직은 주사식 전자현미경(SEM, JEOL社, JSM-5400)으로 5000배의 배율로 동일하게 관찰한 결과, Cu<sub>2</sub>O만을 페이스트로 만들어 燒成한 결과보다는 카오린을 혼합한 페이스트를 燒成한 결과가 젖음성이 양호하고 결정입자가 아주 미세하게 분포되어 있음을 알 수 있었으며, 카오린을 첨가하였을 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층으로의 Cu나 Si의 확산이 많이 일어났음을 알 수 있었다.

이 실험결과로 침투깊이는 카오린의 혼합량에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있으며, 카오린의 함량을 많이 할수록 확산이 많이 일어나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층으로의 침투깊이가 깊어짐을 확인할 수 있었으나, 카오린의 함량이 많아짐에 따라 銅의 결정조직이 없어지고 유리질의 배율이 증대하여 燒成층 자체의 강도를 저하시키고 면저항 값을 높아지게 한다는 것을 알 수 있었다.

Cu<sub>2</sub>O분말과 용제와의 배합농도가 4.5g : 5ml일 경우에는 메탈라이징층의 두께가 약 6 $\mu$ m인 반면에, Cu<sub>2</sub>O분말과 용제와의 배합농도가 4.5g : 2.5ml일 경우에는 메탈라이징층의 두께가 약 10 $\mu$ m으로, 페이스트의 농도가 진할수록 銅메탈라이징층의 두께가 두꺼워짐을 알 수 있었으며, 계면으로부터 약 2 $\mu$ m떨어진 거리에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층과 Cu<sub>2</sub>O층을 EDAX분석한 결과를 비교해 볼 때 층 두께가 얇을수록 상호확산이 잘 일어난다는 것을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

금속의 복합화 기술의 하나인 세라믹 표면의 銅메탈라이징법을 개발하기 위하여 銅系화합물(Cu<sub>2</sub>O, CuO, CuS, Cu)을 사용하여 카오린의 혼합량을 변화시킨 페이스트를 자체 제조한 후, 스크린 인쇄법에 의하여 세라믹 표면에 도포하고, 메탈라이징 공정을 통하여, 최적의 면저항 값이 얻어지는 燒成시간, 燒成온도, 환원시간을 찾아내었다. 또한, 이러한 조건에서 얻어진 銅메탈라이징층에 대한 전기적 특성과 기계적특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>세라믹 표면에 페이스트상의 銅系화합물을 스크린인쇄법에 의하여 인쇄한 세라믹 基板을 대기중에서 燒成하여 환원과정을 통합함으로써 銅메탈라이징층을 형성할 수 있다.
2. 銅系화합물(Cu<sub>2</sub>O, CuO, CuS, Cu)을 사용하여 각각의 페이스트를 메탈라이징공정을 통하여 실험한 결과, 가장 작은 면저항 값이 얻어진 페이스트는 Cu<sub>2</sub>O였으며, 그 때의 燒成시간은 15분, 燒成온도는 1000 $^{\circ}$ C, 환원시간은 3분이었다.
3. 카오린이 첨가됨에 따라 미세조직은 더욱 치밀해지고 침투깊이도 깊어지나, 카오린의 함량이 많아지면 유리질의 배율이 증대하여, 燒成층 자체의 강도가 저하하고 면저항 값도 커지는 것을 확인하였다.
4. 페이스트의 입도가 작을수록 銅메탈라이징층의 면저항 값은 작아지며 페이스트의 농도가 진할수록 銅메탈라이징층의 두께는 두꺼워지며 면저항 값은 작아지는 것을 확인하였다.

5. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>세라믹과 銅系화합물과의 銅메탈라이징층을 주사식 전자현미경(SEM)과 EDAX로 미세조직 및 원소확산 거동을 관찰한 결과, 세라믹과 銅메탈라이징층 사이에 Al과 Cu원소의 상호확산에 의하여 접합이 이루어졌음을 확인하였다.
6. 현재 세라믹 회로 기판용 페이스트로 많이 사용하고 있는 Ag/Pd계나 Ag/Pt계를 사용하는 대신에, Cu페이스트를 사용하여 대기중에서 銅메탈라이징층을 형성시킴으로써 간단한 설비조건과 저렴한 가격으로 세라믹 회로 기판을 제작할 수 있다.

#### 참고문헌

- 1) 牧口利貞外：新素材ハンドブック, 丸善株式會社, p.170~171 (1988)
- 2) 香川豊, 八田博志：セラミックス基複合材料, アグネ承風社, p.50~51 (1990)
- 3) ヤナギダヒロアキ, 朴 順子 譯, Fine Ceramics, p.153~154 (1985)
- 4) 加瀬敬年 外3人：めっき技術 (1962)
- 5) 金屬化工技術研究所編：めっき技術入門 (1965)
- 6) 總合技術センタ：セラミックス 코ーティング技術, p.63 (1984)
- 7) 河野昌：表面技術總覽, 廣信社, p.396 (1983)
- 8) 鈴木曉男：セラミックスと金屬の接合第2號, セラミックスと金屬相互の表面被覆法, p.113 (1988)
- 9) 大工試ニュース：“銅メタライズ法の開發と應用, 29-5, p.1~2 (1985)
- 10) 江畑儀弘, 木下實：“陂工試法によるセラミックスの接合”, 化學と工業, 38, p.668~669 (1985)
- 11) C. Berand, M. Courbiere, C. Esnouf, D. Juve and D. Trehenx : J. Mat. Sci., 24, p.4545 (1989)
- 12) V. Patrick and G. Gavalas : J. Am. Ceram. Soc., 73, p.358 (1990)