

# Sol-Gel법을 이용한 알루미늄 기판과 동 피복층간의 접착력 특성

김동규, 이홍로

충남대학교 공과대학 금속공학과

## Adhesion characteristics of copper layer fabricated by Sol-Gel process.

D. G. Kim, H. R. Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Chungnam National University

### Abstract

In this study, ceramic film was coated by a sol-gel process for increasing the adhesion strength between the substrate and copper layer. TEOS and ATSB were used as starting solution of metallic alkoxide. As a result, amorphous-like diffraction pattern after heat treatment at 1200 °C was obtained using X-ray diffractometer. The more contents of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gave rise to the further advanced cracks. A maximum adhesion strength of 250gf was measured under the condition of 30 Wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which is 5 times greater than that of uncoated one of the ceramic film.

### 1. 서 론

졸을 형성하게 되는 분자단위의 전구물을 사용하여 고체상의 망목이 수화-축합반응을 통해 새로운 무기중합물을 만드는 졸겔법은 유리와 세라믹스를 제조하는 새로운 접근방법을 제시해 주고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 화학반응을 잘 조정함으로써 세라믹스의 초 미세구조공정을 잘 제어할 수가 있게 되며 이렇게 형성된 세라믹스는 고온에서의 강도 및 안정적인 기계적 성질, 낮은 유전상수, 낮은 열팽창율에 의한 고회전 밀집이 가능하여 최근 고집적 기술에 합당한 전자적 성질을 이용하여 전자산업에서 두각을

나타내고 있다.<sup>2)</sup>

일반적으로 졸겔법은 금속알콕사이드와 물과의 가수분해반응을 함으로서 생기는 수산화물을 이용하여 분말, 섬유, 박막 등 여러형태의 특성에 부합하는 성질을 가지게 할 수 있다.<sup>3)</sup> 세라믹기판에 회로를 형성시키기 위해 사용하고 있는 일반적인 무전해 도금법은, 기판과 도금층간에 밀착력 문제가 발생하는 단점이 있다<sup>4)</sup>. 따라서 이를 개선하고자 본 연구에서는 졸겔법을 이용하여, 기판과 도금층간에 세라믹 interlayer를 코팅하여, 코팅층에 형성되는 crack을 이용하여 기판과 동 피복층간의 밀착력을 향상시키고자 하였다.

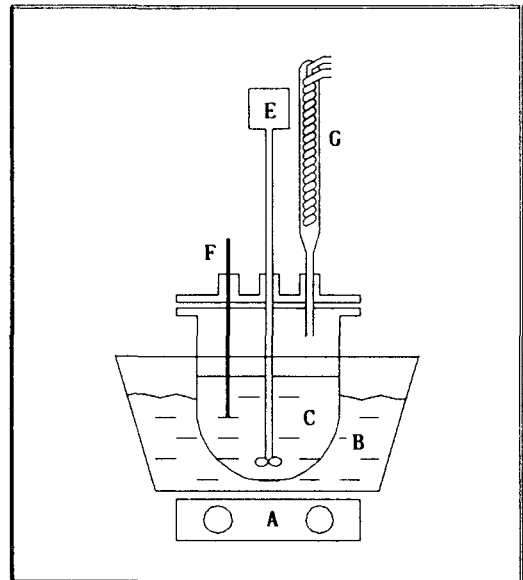
## 2. 실험 방법

Si-Alkoxide와 Al-Alkoxide의 합성은 금속알콕사이드의 함량과 반응 인자인  $H_2O$ 와  $HNO_3$  및 알코올의 함량을 변화하여 최적 조건인 투명한 졸을 만들기 위해 예비 실험을 통하여 기본 용액을 설정하였고, 그 조성을 Table. 1에 나타내었다. 출발 원료로 사용한 금속알콕사이드는  $Si(OC_2H_5)_4$  (Tetraethyl orthosilicate, 이하 TEOS라 명명함)와  $(C_2H_5CH(CH_3)O)_3Al$  (Aluminum tri-sec-butoxide, 이하 ATSB라 명명함)를 사용하였고, 증류수와 촉매로서  $HNO_3$ 을 사용하였으며, 용매로 사용되는 알코올은 무수에틸알콜을 사용하였다. Fig. 1에 반응조의 개략도를 나타내고 있으며, 투명한 졸의 제조를 위해, 합성물질인 금속 알콕사이드의 가수분해속도가 비교적 느린 TEOS를 먼저 가수분해를 행하여 부분가수분해를 시킨다.<sup>5)</sup> 그 후, ATSB를 다른 용기에서 부분 가수분해 반응을 진행시켜, 두 가지 투명졸을 교반하면서 혼합하였다. 이 반응은  $60^\circ C$ 에서 24시간 계속해서 교반을 하면서 가수분해 반응을 완료하였다. Fig. 2는 그 합성 공정을 나타낸 것이다.

기판두께가 6.5mm인 96% 알루미나 기판을  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 의 넓이로 레이저 컷팅하였다. 기판을 알칼리 탈지액으로 탈지를 하고, 아세톤에서 초음파세척을 하여 기판을 준비한 후 무색투명의 균질한 코팅용액으로 제조된 졸에 침적 코팅을 행하였다. 기판에 대한 용액의 젖음성을 좋게 하기 위하여, 기판을 끓는 인산용액에 1차 에칭을 하였고, 코팅 후 공기 중에서 3분간 건조한 후 소성하였다.

침적법에 의해 얻어진 박막의 소성은 관상전기로를 사용하여 알곤 분위기 중에서  $400^\circ C \sim 1000^\circ C$

온도에서 행하였다. 시료를 로에 넣을 때까지의 건조시간은, 침적 후 시료를 침적 조로부터 올리면서부터 3분을 유지하였고, 로 속에 넣은 후 곧바로 알곤 가스를 흘려주면서 (유량 약  $1.2\text{ l/min.}$ ) 시료가 있는 부분이 히터가 있는 곳에 위치하도록 로관을 장치하여 승온을 시작하였다. 온도조절은 자동온도조절장치를 사용하였으며, 온도의 오차는  $\pm 0.5^\circ C$ 를 유지하였다. 소성시간은 목표로 하는 온도까지 관내의 온도가 올라간 후 10분간 유지하였다. 소성 종료 후  $100^\circ C$  이하로 관내 온도가 떨어지면 시료를 로심관 밖으로 빼내고, 실온 공기 중



A; Heater  
B; Water bath  
C; Reaction bath  
D; Stirrer  
E; Motor  
F; Thermometer  
G; Reflux condenser

Fig. 1. A schematic diagram of reaction equipment

Table 1. Composition of the standard solution for  $SiO_2-Al_2O_3$  system.

Composition	$Si(OC_2H_5)_4$	$(C_2H_5CH(CH_3)O)_3Al$	$HNO_3$	$H_2O$	$C_2H_5OH$
g	25	10.57	0.03	2.7	32.12
mole	1	0.34	0.02	1.5	5

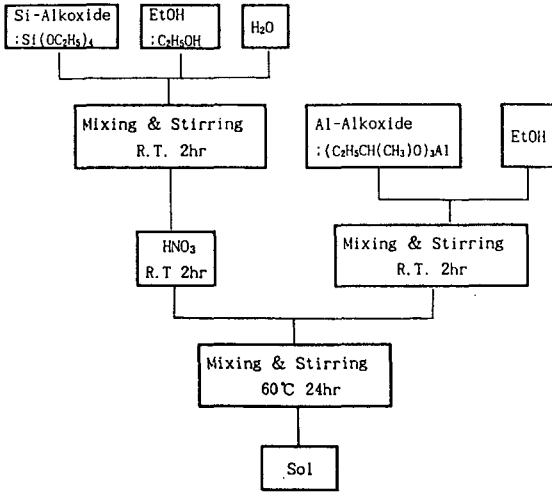


Fig. 2. Experimental procedure of Sol-Gel method.

에서 생각하였다. 또한 코팅막의 후막화를 위하여 코팅과 소성을 반복하는 반복 코팅을 행하였다.

세라믹기판 위에 무전해 도금을 행하는 경우 기판과 도금 층간의 밀착력이 비교적 약하기 때문에 가장 큰 문제점으로 지적되고 있으며, 일반적으로 두 층간에 귀금속 paste를 사용하게 된다. 그러나 paste를 사용함에 있어서도 만족할 만한 밀착 강도를 얻기 위해서는 열적응착이 좋은 paste를 선택하는 등의 여러 가지 문제점들이 있다. 따라서 본 실험에서는 무전해 도금을 기판에 직접 행하기 위해, 투명질을 코팅한 후 소성을 하여 crack에 의한 요철을 부여하였으며, 무전해도금시 anchor효과를 이용하여 밀착력 향상을 기대하고자 졸 코팅을 하였다. 무전해 동전착을 위한 전처리로서 코팅된 기판에 파라듐 촉매화 처리를 하였으며, 파라듐 촉매화 처리시 10% HCl으로 활성화 처리를 5분간하여 촉매화 처리시 존재하는 Sn<sup>4+</sup>를 제거하여 거친 무전해 도금층의 형성을 방지하였다. 전처리를 행한 후 무전해 도금을 10분간 실시하여 기판위에 전도성을 부여하고, 전도성이 부여된 기판위에 균일전착성이 우수한 용액으로서 황산의 양이 비교적 많은 용액을 선택하여 전해동 도금을 하였다. 전해동 도금은 평균전류밀도 3A/dm<sup>2</sup>에서 1시간 실시

하였고, 동도금 후 수세와 건조를 하여 밀착력 시험용 시료를 준비하였다.

밀착력 시험은 일반적으로 사용되고 있는 밀착력 테스트용 테이프를 사용하여 밀착시켜서 테이프를 떼어 내어 정량화 하지만, 좀더 신뢰성있는 방법으로서, 도금이 완료된 시료를 증류수, 아세톤, 증류수 순으로 초음파세척을 하여 탈지시킨 후 90°에서 인장응력을 가하여 밀착 강도를 측정하는 peel test로서 정량적인 밀착강도를 산출함으로써 보다 더 신뢰성있는 밀착강도값을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 코팅용액의 제조

제조한 코팅용액은 무색 투명하고 실온에서 방치하여도 1개월 정도는 외견상의 변화가 나타내지 않을 정도로 안정하였으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 약간은 유백색의 경향을 나타내었다. 이것은 가수분해속도가 비교적 빠른 Al-Alkoxide의 첨가량이 증가하면서 콜로이드입자의 생성으로 나타나는 결과라 사료된다.

제조된 코팅용액을 80°C의 건조기 속에서 48hr 동안 건조시켜서 얻어진 분말을 600°C까지 가열하였을 때의 TGA-DSC 분석결과를 Fig. 3에 나타

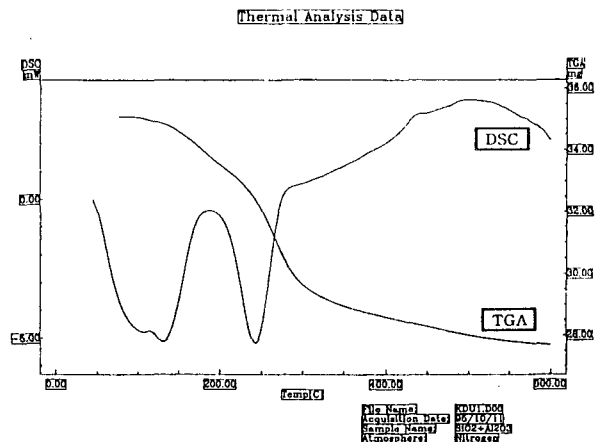


Fig. 3. Thermal analysis of gel.

내었다. 분석결과 100~150°C 사이에서 흡열과 중량 감소가 일어나고 있으며 이는 분말에 남아 있던 수분과 알코올의 증발로 생기는 결과라 사료되며, 200°C 부근의 발열피크와 중량감소는 유기물의 산화에 의한 결과라 생각된다. 250°C 부근에서의 크고 broad한 흡열피크는 승온으로 인해 생성된 oxide와의 결정수가 dehydration됨으로서 나타난 결과라 사료된다. 그리고 아주 미소하게 관찰되는 450°C 부근에서의 DSC 곡선의 발열피크 변화는 비정질 상태에 가까운 metastable phase가 형성됨으로 나타난 결과라고 생각되어 진다. 이때의 중량 감소량은 약 21%의 감소치를 나타내었다. 위 결과로부터 본 실험에서 졸겔법으로 만들어지는 전형적인 세라믹의 열분해를 나타내는 것으로 판단되며, 이로 인하여 가수분해 및 중축합반응이 비교적 잘 이루어진 것으로 판단된다.

### 3. 2. 코팅 박막의 crack 관찰

무색투명의 균질한 코팅용액으로 제조된 줄에서 침적법으로 코팅 후, 400°C~1000°C 온도에서 알곤 분위기로 소성을 행한 후, SEM으로 코팅 박막의 형상을 관찰하였다. Fig. 4는 400°C의 소성온도에서 조성의 변화에 따른 코팅 박막의 표면 층을 나타내고 있다. 그림 A보다는 B와 C에서 상대적으로 많은 crack이 존재하는 것을 알 수 있듯이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 크랙의 밀도가 증가하였다. Fig. 5는 800°C에서 소성을 한 후 crack의 밀도를 관찰한 결과이다. 본 그림 역시 그림 A보다는 B와 C에서 상대적으로 많은 crack이 존재하는 것을 알 수 있으며, 즉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 crack의 밀도가 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 6은 1000°C에서 소성을 한 결과로 Fig. 4와 Fig. 5와 비슷한 양상을 보여주고 있었지만 소성온도가 400°C보다는 온도가 올라갈수록 crack의 형상이 뚜렷하고 깊게 형성되는 것을 관찰할 수 있었다.

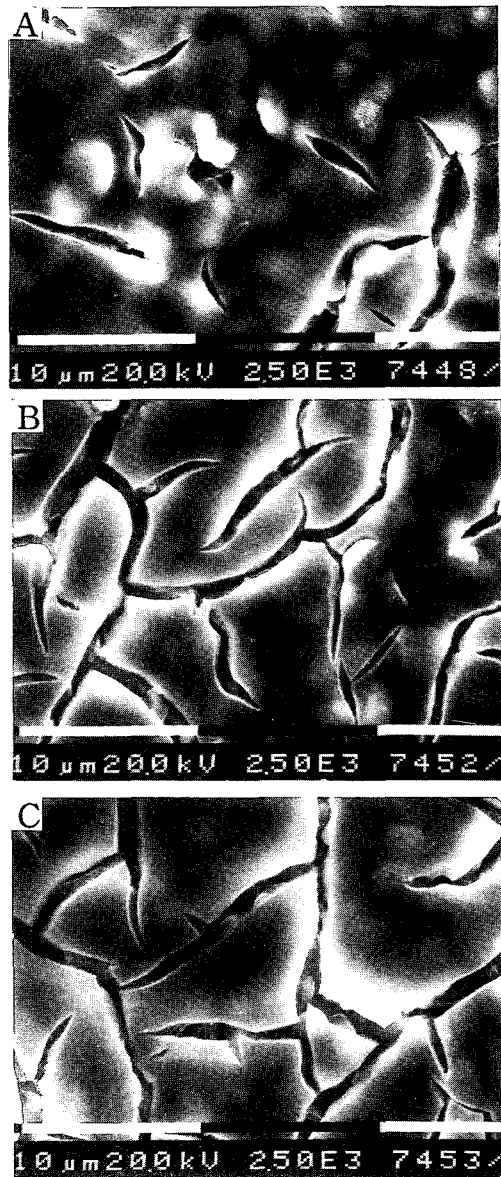


Fig. 4. SEM micrographs of coated surface after heat treatment at 400°C :

- A) 80wt% SiO<sub>2</sub>-20wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- B) 75wt% SiO<sub>2</sub>-25wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- C) 70wt% SiO<sub>2</sub>-30wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

기판과 코팅막의 젖음성을 관찰하기 위해 코팅된 기판을 laser로 notch를 주어 파단하여 단면을 관찰하였다. 그 결과를 Fig. 7에 나타내고 있으며, 그

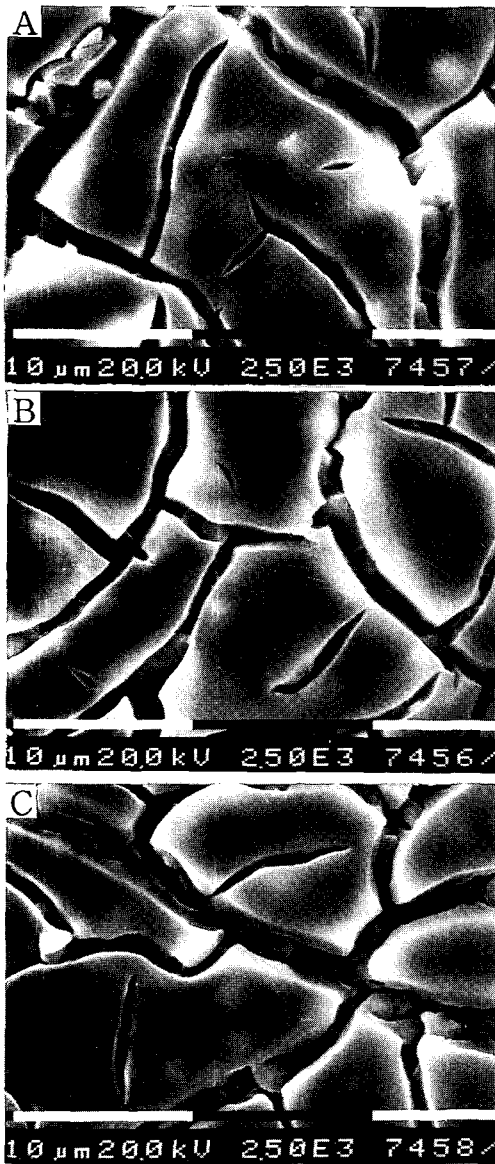


Fig. 5. SEM micrographs of coated surface after heat treatment at 800°C:  
 A) 80wt% SiO<sub>2</sub>-20wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 B) 75wt% SiO<sub>2</sub>-25wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 C) 70wt% SiO<sub>2</sub>-30wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

것으로부터 코팅된 박막이 세라믹기판의 grain에 비교적 양호하게 침투되어 기판과 코팅층간의 부풀음과 같은 현상은 관찰할 수 없었다. 코팅막의

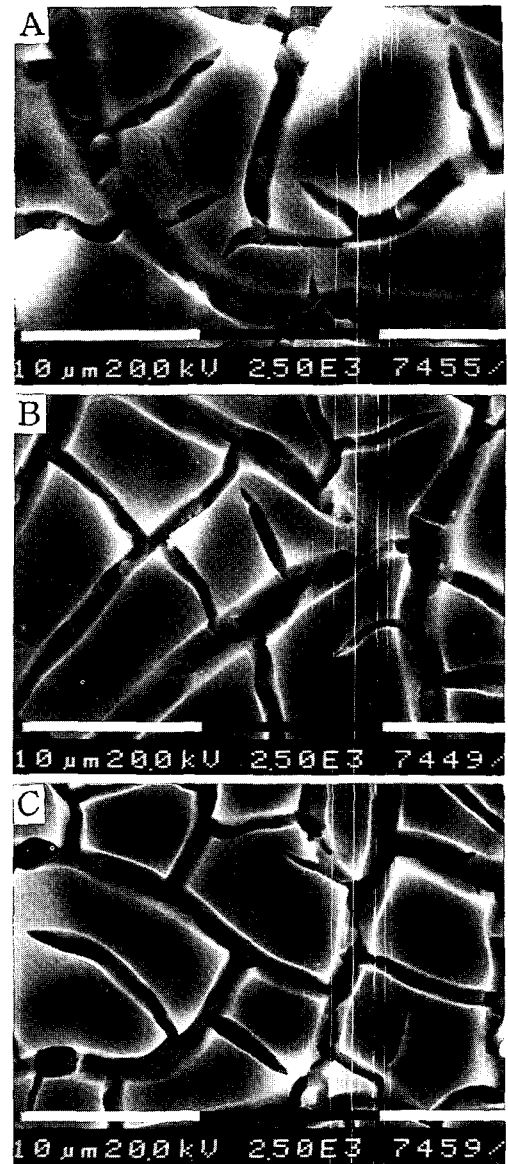


Fig. 6. SEM micrographs of coated surface after heat treatment at 1000°C:  
 A) 80wt% SiO<sub>2</sub>-20wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 B) 75wt% SiO<sub>2</sub>-25wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 C) 70wt% SiO<sub>2</sub>-30wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

후막화를 위해서 본 실험에서는 줄의 점도가 4cps에서 4회까지 반복 코팅을 하였다. 3회 코팅을 하였을 때까지는 양호하게 코팅이 진행되지만 코팅



Fig. 7. SEM micrograph showing a cross-section.

횡수가 증가할수록 코팅시 균열이 심하게 생성되고, crack에 미치는 응력의 증가로 인한 코팅막의 부풀음을 관찰할 수 있었다. 그 결과를 Fig. 8에 나타내고 있다. 따라서 부풀음 등의 문제점을 해결하기 위한 방법으로 코팅조작시 막의 두께를 얇게 하여 기판과의 밀착성을 좋게 하는 것 등이 고려되어야만 한다.

### 3. 3. 건조겔의 XRD 및 EDX 분석

건조겔을 1200℃에서 30분간 열처리하여 X-ray분석한 결과를 Fig. 9에 나타내고 있다. 분석결과 amorphous-like pattern을 나타내고 있으며, 400~1000℃까지 분석한 결과에서도 CPS의 차이는 있었으나 거의 같은 양상을 보였다. Fig. 10은 같은 시료의 건조겔을 EDX분석을 통하여 성분 분

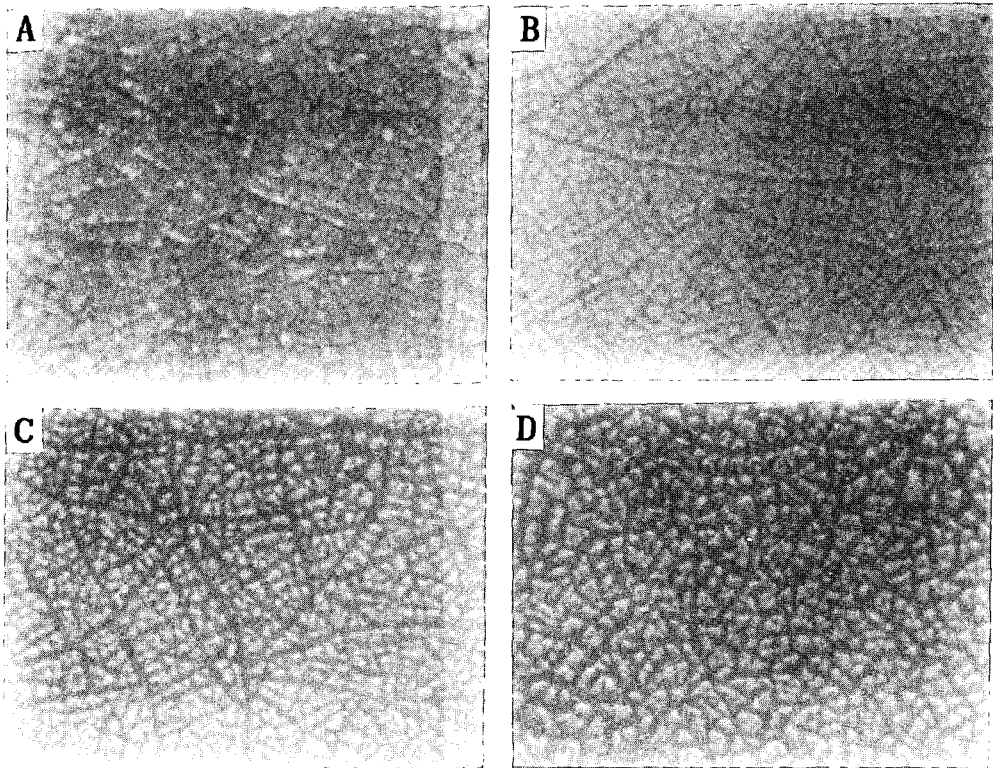


Fig. 8. Optical photographs of film with a number of coating cycling : (Viscosity; 4cps,  $\times 100$ )  
A) 1 ; B) 2 ; C) 3 ; D) 4.

석한 결과로서 Si와 Al이 검출되었고, 이 때의 Si 및 Al이 각각 약 88%, 11%의 중량%를 나타내었다. 이것으로부터 졸겔법에 의해 제조한 코팅막은 가수분해 및 중축합반응이 비교적 잘 이루어졌음을 관찰할 수 있었다.

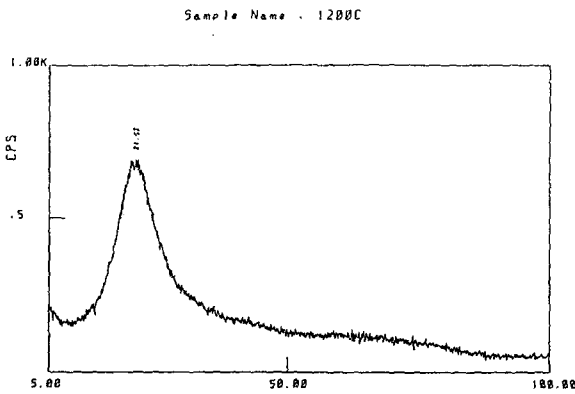


Fig. 9. X-ray diffraction pattern of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  system.

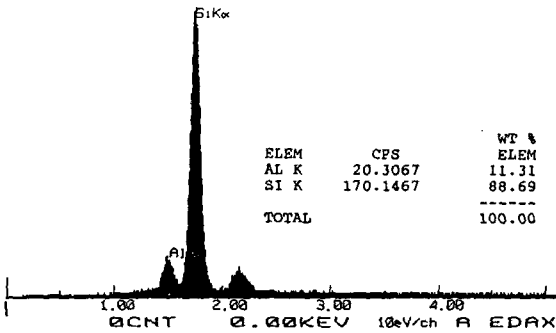


Fig. 10. EDX analysis of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  gel.

### 3. 4. 도금층과의 밀착력 평가

전자 회로 기판으로의 응용이 확대되고 있는 세라믹기판에 회로를 형성시키는데 문제점으로 지적되고 있는 세라믹기판과 도금층간의 밀착 강도를 개선하기 위해 졸겔법을 이용하여 기판과 도금층간에 세라믹 inter layer를 제조, 코팅함으로써 코팅 박막층에 crack을 형성시켰을 때의 밀착 강도의 측정 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 본 실험에 사

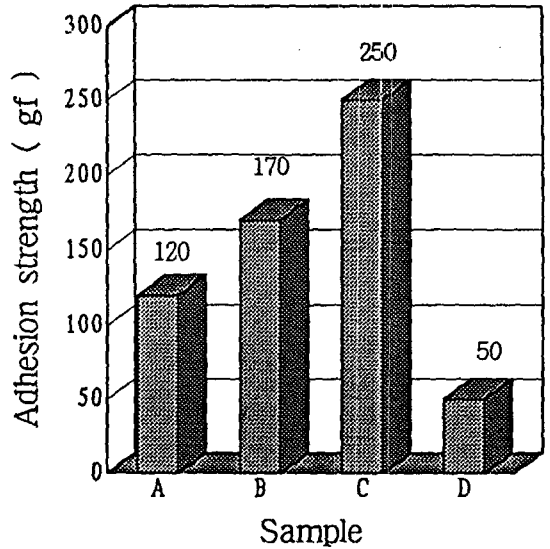


Fig. 11. Adhesion strength of copper plated on various  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  systems :

- A) 80wt%  $\text{SiO}_2\text{-}20\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ;
- B) 75wt%  $\text{SiO}_2\text{-}25\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ;
- C) 70wt%  $\text{SiO}_2\text{-}30\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  ;
- D) without Sol coating .

용한 peel test는 박리 속도 25mm/min, 박리 거리 100mm, 박리 폭을 10mm로 조정하고, 박리 하중을 인가함으로써 정량적인 밀착강도값을 얻을 수 있었다. 측정 결과  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 함량이 증가할수록 밀착강도값은 증가하였고, 70wt%  $\text{SiO}_2\text{-}30\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성일 때가 가장 우수한 밀착강도값을 나타내었으며, 이때의 밀착강도값은 250gf를 나타내었다. 코팅하지 않은 시료의 밀착강도값은 약 50gf의 인장하중이 측정되었고, 따라서 측정 결과로부터 졸겔법을 이용하여 세라믹 inter layer를 제조, 코팅함으로써 코팅박막층에 형성되는 crack이 밀착 강도를 높이는 인자로서 충분한 역할을 하였고, 또한 crack의 밀도가 증가할수록 밀착 강도도 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이때 졸을 코팅한 시료가 코팅하지 않은 시료보다 약 5배 정도의 우수한 밀착 강도를 유지하는 것으로 판단할 수 있었다. Fig. 12는 박막의 후막화를 위해 코팅의 횟수를 변화시켰

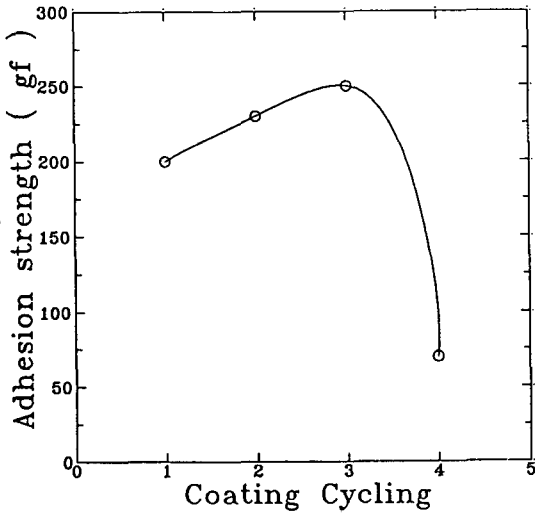


Fig. 12. Adhesion strength with a number of coating cycling.  
( 70wt%SiO<sub>2</sub>-30wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

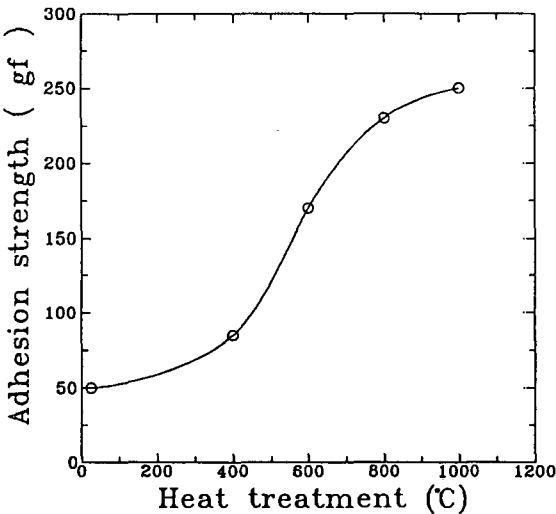


Fig. 13. Adhesion strength at different temperature of heat treatment.  
( 70wt%SiO<sub>2</sub>-30wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

을 때의 밀착강도값을 비교한 결과이다. 코팅 횟수 3회까지는 지속적으로 밀착강도값이 증가하지만 4회 코팅시 밀착 강도값은 급격하게 떨어지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 코팅 횟수 4회 코팅시

crack이 심하게 생성되어, crack에 미치는 응력의 증가로 인한 코팅막의 부풀음을 관찰한 Fig. 8의 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다. Fig. 13은 열처리 온도의 변화에 따른 밀착강도값의 변화를 관찰한 결과로써, 열처리 온도가 증가할수록 밀착강도값은 증가하는 경향을 보였고, 열처리 온도 800°C와 1000°C에서는 밀착강도값의 증가가 완만하게 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결 론

알루미늄 기판과 동전착층간의 밀착력향상을 위해 Sol-Gel법을 적용하여 inter layer를 제조, 코팅한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Si-Alkoxide와 Al-Alkoxide를 가수분해와 축중합 반응후 얻어진 sol에 대한 하소온도 1200°C에서 X-ray 분석결과 amorphous-like 형태를 나타내었다.

2) Sol의 점도가 4cps에서 코팅 횟수가 증가할수록 crack의 크기 및 밀도가 증가하였고, 4회 코팅시 두께의 증가에 의해 코팅된 박막이 박리 되는 것을 관찰할 수 있었다.

3) Al-Alkoxide의 함량이 증가할수록 crack이 발달하였고, 하소온도 1000°C에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 량이 30w%일 경우에 peel test결과 밀착 강도가 250gf를 나타내었으며 코팅하지 않은 경우에 비해 5배 정도의 높은 밀착강도 값을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. David A. Ward : Ind. Eng. Res., 34 (1995) 422
2. Tadanori SEI : Journal of the Ceramic Society of Japan, 101 (1993) 824
3. CARL W. TURNER : CERAMIC BULLETIN, 70 (1991) 1487



4. Shinichi HOTTA : The Journal of the Surface Finishing of Japan, 44 (1993) 831

5. Masayuki NOGAMI : Journal of the Ceramic Society of Japan, 97 (1989) 219