研究論文

은(Ag)계 활성금속을 사용한 질화 알미늄(AlN)과 Cu의 브레이징

허 대* · 김대훈** · 천병선***

Brazing of Aluminium Nitride(AlN) to Copper with Ag-based Active Filler Metals

D.Huh*, D.H.Kim** and B.S.Chun***

Key Words : AlN ceramics(질화알미늄 세라믹), Copper(동), Active metal brazing(활성금속 브레이징), Binary AT alloy(2성분계 Ag-Ti 합금), Ternary ATA Alloy(3성분계 Ag-Ti-Al 합금), Interfacial reaction(계면반응), TiN layer(질화티타늄 층), Bond strength(접합강도)

Abstract

Aluminium nitride(AlN) is currently under investigation as a potential candidate for replacing alumium oxide(Al_2O_3) as a substrate material for electronic circuit packaging. Brazing of aluminium nitride(AlN) to Cu with Ag base active alloy containing Ti has been investigated in vacuum.

Binary $Ag_{98}Ti_2$(AT) and ternary AT-1wt.%Al(ATA), AT-1wt.%Ni(ATN), AT-1wt.%Mn(ATM) alloys showed good wettability to AlN and led to the developement of strong bond between braze alloy and AlN ceramic.

The reaction between AlN and the melted brazing alloys resulted in the formation of continuous TiN layers at the AlN side interface. This reaction layer was found to increase by increasing brazing time and temperature for all filler metals.

The bond strength, measured by 4-point bend test, was increased with bonding temperature and showed maximum value and then decreased with temperature. It might be concluded that optimum thickness of the reaction layer was existed for maximum bond strength.

The joint brazed at 900℃ for 1800sec using binary AT alloy fractured at the maximum load of 35kgf which is the highest value measured in this work. The failure of this joint was initiated at the interface between AlN and TiN layer and then proceeded alternately through the interior of the reaction layer and AlN ceramic itself.

* 정회원, 충남지방공업기술원
** 정회원, 한국기계연구원 접합연구그룹
*** 정회원, 충남대학교 금속융고신소재연구소(ERC)

1. 서 론

반도체 실장용의 회로기판 재료로서는 현재 전기적 및 기계적 특성과 방열특성이 우수한 알루미나(Al_2O_3)가 가장 많이 사용되고 있으며 메탈라이징 등의 주변기술도 확립되어 있다[1]. 그러나 최근 반도체 디바이스의 고밀도화 및 고속도화가 진행됨에 따라 수반되는 발열량의 증가문제 때문에 질화 알루미늄(AlN)이 새로운 기판재료로서 주목을 받게 되었다[2,3].

질화알미늄은 고성능 디바이스의 기능에 가장 중요한 방열특성이 우수할 뿐더러(AlN세라믹의 열전도도는 상온에서 140W/mK로서 알루미나보다 4~10배 큼) 열팽창율이 Al_2O_3나 BeO보다 훨씬 작고 실리콘 칩의 열팽창과 거의 같은 특성(상온에서 400℃까지 AlN은 4.4×10^{-6}/℃, 실리콘 단결정은 3.7×10^{-6}/℃)을 갖는다. 따라서 AlN을 고집적 회로기판에 사용할 때 실리콘 칩 부착에 유리한 장점이 있다. 또한 반투명 AlN기판은 높은 전기저항(상온에서 10^{14}, 150℃에서 10^{12})과 함께 양호한 전기 절연성(15kv/min)을 갖고 있다. 그밖에도 접합강도(40kg/mm^2)와 압축강도(280kg/mm^2)가 Al_2O_3나 BeO에 비해 큰 반면, 비커스 경도는 Al_2O_3의 약 1/2에 지나지 않으며 가공성도 우수한 특성을 갖고 있다.

현재 AlN기판은 응용초기 단계에 있으나 전자기판 재료나 중전력분야의 절연체로 사용하기 위해서는 AlN의 복합화가 요구되며 특히 Cu 등 금속과의 접합기술이 필요하게 된다[4~6]. AlN을 접합시킬 수 있는 방법으로서는 기존의 알루미나 기판 접합에 사용되는 Mo-Mn후막 메탈라이징법, 금속-기체 eutectic melt를 이용한 동(Cu)막의 직접 접합법(Direct bonding of copper ; DBC) 등이 보고되고 있으며[7,8] 더욱 최근에는 활성금속을 사용한 브레이징 접합법의 적용도 검토되고 있다[9~11].

AlN은 표면에너지가(990dyne/cm) 상당히 낮아서 금속이 젖기 어려운 성질을 갖고 있으며 AlN소결체의 표면에 있는 질소 원자가 큰 음의 전하를 갖기 때문에 금속의 전자운와 반발하게 되어 메탈라이징의 어려움이 예상된다. 또한 금속 주위에 금속-기체 eutectic melt로 이루어진 liquid skin을 형성시켜 세라믹 소결체와 금속을 직접 접합시키는 방법은 Al_2O_3기판에 구리판 회로를 접합시키는데 상용되어 왔으나, 이를 AlN과 Cu의 접합에 적용시키기 위해서는 AlN표면에 접합에 유리한 특성을 가지는 중간층을 형성시킬 필요가 있다[8]. 즉 고온에서의 열처리에 의해서 AlN 표면에 1~6μm두께의 안정한 Al_2O_3층을 형성시키고 이층을 매개로 하여 Cu/Cu_2O/Al_2O_3/AlN접합체를 만드는 등 다소 복잡한 공정을 거친다.

활성금속 접합법은 세라믹/금속을 1회의 가열로서 하중을 가하지 않고 상대적으로 저온에서 직접 접합시킬 수 있는 특징 때문에 산화물계, 탄화물계, 질화물계 등 각종 세라믹 접합에 광범한 적용성을 갖고 있다[12,13]. Al_2O_3, Si_3N_4 및 SiC 등의 구조용 세라믹과 금속을 접합시키기 위한 활성 브레이징합금 조성으로서 Cu-Ti계, Cu-Zr계, Ag-Ti계, Ag-Cu-Ti계, Ag-Cu-Ti-In계 등이 실용화 되거나 개발되어 있다[14~19]. 이 합금들은 세라믹에 대한 젖음성의 향상을 위해서 활성원소인 Ti, Zr 등을 반응원소로 사용하고 있으나, Ti에 의한 과도한 계면반응을 억제함과 동시에 젖음성과 접합강도를 향상시키려는 목적에서 제3의 원소(complexing agent)의 첨가에 관한 연구도 수행되었다[20~22].

AlN세라믹과 금속의 활성금속 접합법에 사용되는 합금의 가장 중요한 성질은 젖음성으로 평가되는 AlN과의 반응성이다. Si_3N_4와 같은 질화물에 대해서는 Ti, Zr 등 IVa족 원소는 물론 Fe, Ni, Mg, Si, V, Cr, Mn, Co, W, Ta, Mo 및 Ni기 합금 등의 금속이 고온에서 양호한 반응성을 갖는 것으로 보고되어 있다[9]. 그러나 AlN에 대한 각종 금속의 젖음성에 대한 연구결과는 극히 적으며, IVa족 원소의 합금이 양호한 젖음성을 나타낸다고 알려져 있다. AlN세라믹과 금속과의 활성금속 접합에서는 일반적인 세라믹 접합에 널리 사용해온 Ag-Cu-Ti합금을 사용하거나[23], Cu-Ti합금에 표면장력 저하와 융점강하를 목적으로 Ni, Sn 등을 첨가하거나[24], 또는 Ag-Cu-Ti합금에 Ti과 유사한 작용을 하고 Ti과 완전고용체(complete solid solution)을 만드는 Nb, Ta, V 등을 적량 첨가한 합금을 사용한 연구 결과[25] 등이 보고되어 있다.

3성분계 합금조성의 개발과 관련하여 원소 종류에 따라서는 첨가효과가 예상과 일치하지 않고 합금원소의 편석으로 인해 젖음거동에 부정적 영향을 미치는 등 합금원소의 선정기준에 대해 아직 완전히 이해되지 않은 상태에 있다. 또한 세라믹/금속 조합에 따라서 사용되는 브레이징 합금과 시공조건이 달라지면 접합부 특성도 변화되지만 충분히 연구되어 있지 않은 상태이며, 특히 AlN의 접합을 위한 합금조성의 개발은 아직 초보적 단계에 있다. 일례로 브

레이징 합금의 용매금속으로 많이 쓰이는 Cu와 Ag는 같은 족에 속하는 금속이지만 이들의 용액내에서 Ti의 활동도 거동이 동일할 것으로 단정하기는 어렵다. 실제로 브레이징 합금내의 Ag와 Cu의 상대적 함량을 변화시킴에 따라 서로 다른 젖음성 거동이 나타난다는 연구결과[19]도 보고되고 있지만, Ag를 용매금속으로 하는 합금을 사용한 경우 AlN세라믹과의 계면 반응에 대한 연구는 거의 되어 있지 않다.

본 연구는 AlN세라믹을 기판용 재료로 활용하기 위한 신뢰성 있는 AlN/Cu 접합체를 만들기 위한 목적으로 수행 되었다. 이를 위해 AlN세라믹에 대한 젖음성과 반응성이 우수하고, 접합온도도 가능한 낮출 수 있도록 은(Ag)계의 2성분 및 3성분계 합금조성을 선정하여 접합성을 주로 검토하고저 하였다. 따라서 AlN세라믹과 브레이징합금 간의 젖음성, 계면반응 및 반응생성물 등을 규명하고 동시에 접합부의 강도와 파괴양상과의 관련성에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 사용재료

본 연구에 사용된 AlN 세라믹은 Y_2O_3가 첨가된 Toshiba ITN-170 상압소결재로서 그 물성은 표1에 나타낸 바와 같다. AlN 시편크기는 10×10×0.64mm의 판재 형태이며 표면조도는 0.5~1.5μm이었다. 접합상대 금속으로 사용된 전기동(Cu)은 10×10×5mm 크기의 판상이었다.

실험에 사용한 브레이징합금은 Ag를 용매금속으로 하였다. 2성분계 합금으로서는 활성원소인 Ti만을 2 wt% 첨가한 합금이나 Ag와 공정조성을 만드는 Si, Y, Mn 등을 각각 4, 11, 10 wt%첨가한 합금을 선정하였다. 또한 $Ag_{98}Ti_2$성분계 합금(AT합금)에 Ti과의 상호작용이 큰 Al, Ni, Mn 등의 원소를 각각 1wt%씩 첨가한 3성분계 합금도 선정 사용하였다.

브레이징 합금원료로서 사용된 이들 금속원소들은 Aldrich Chemical사에서 제조된 순도 99.5%이상 (Ti은 98.5%)의 분말을 사용하였다.

2.2 젖음성(Wettability)측정

AlN세라믹과의 반응성을 갖는 브레이징합금의 선정기준은 AlN에 대한 젖음성을 측정하여 평가하였다. AlN시편 표면은 연마지 #1200까지 연마하고 아세톤용액내에서 초음파 세척한 후 사용하였다. 젖음성 측정은 합금조성에 따른 금속분말 0.05g을 균일하게 혼합하고 파라핀액을 첨가하여 ψ3.5mm 원통형으로 성형한 후 미리 세척된 AlN 시편위에 놓고 그림1의 진공로 속에 장입하였다. 5×10^{-5} torr이하의 진공으로 배기시킨 후 0.2℃/sec 의 가열속도로 각 합금의 예상 융점보다 100℃이상 까지 승온시킨 다음 충분한 젖음조건이 되도록 1.8ks 동안 유지시킨 후 상온까지 로냉하였다. 젖음성은 합금의 용융전후의 원주면적비(spreading ratio)와 접촉각(contact angle)으로 평가하였다. 원주면적비는 $(A_f-A_o)/A_o\times100$으로 구하였으며, A_f와 A_o는 각각 용융 후 및 용융 전의 합금의 퍼짐단면적을 나타낸다.

2.3 브레이징 합금 제작

브레이징 합금제조를 위해서 중량 10g의 금속분말을 의도하는 합금조성에 맞추어 섞은 다음 Ar 분위기의 고주파 용해로에서 잉곳트를 제작하였다. 이를 산화제거 처리 및 세척한 후 단롤법 급속응고 장치를 사용하여 10mm×100mm×50~100μm의 리본형태의 박판으로 제조하였다. 이때 사용된 노즐직경은 1mm, 디스크의 회전속도는 약 12m/sec 이었다.

2.4 접합실험

브레이징 접합을 위해서 그림 1과 같은 진공로를 사용하였다. 접합시편(1)을 그림 2와 같이 준비하여

Table 1. Physical properties of AlN.

Coefficient of thermal expansion R.T.~773K(10^{-6}/K)	Young's modulus at 293K(GPa)	Bend strength (kgf/mm^2)	Thermal conductivity (W/m×K)	Density (g/cm^3)
4.6	274.4	35	130~200	3.3

진공로 속에 장입한 다음, graphite 발열제(2)를 사용하여 7.5℃/min의 속도로 가열하였다. 접합온도는 시편에 접촉시켜둔 Pt-Rh 열전대(4)에 의해 측정하였다. 접합가열 후 시편은 600℃까지는 4℃/min, 상온까지는 3℃/min의 속도로 냉각시켰다. 가열 및 냉각 과정중에 로내의 진공도는 $5\times10^{-4}\sim10^{-5}$ torr범위내에서 유지되었다.

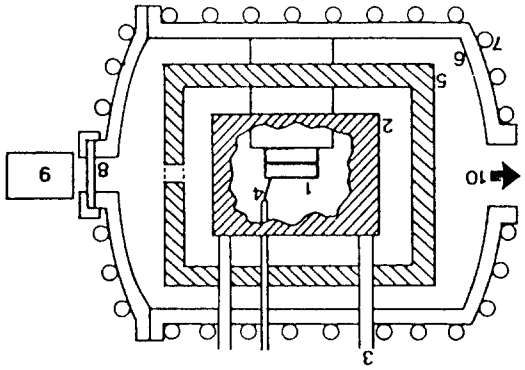

Fig. 1. Schematic diagram of a vaccum furnace.
1) specimen
2) graphite heating element
3) water cooled copper electrode
4) Pt-Rd thermocouple
5) heat shield box
6) vacuum chamber
7) cooling coils
8) viewing port
9) telescope and camera
10) to vaccum system

2.5 접합계면 조직 및 반응물 분석

접합이 완료된 시편은 계면에 수직한 방향으로 절단하고 연마제로 0.05μm까지 연마한 후 $H_2O+NH_4OH+H_2O_2$ 용액으로 에칭 처리하였다. 접합계면의 미세조직과 원소분포는 주사전자현미경(Philips 515 SEM/EDX)을 사용하여 분석하였다. 계면에 생성된 반응물과 합금층내의 생성물은 X선 회절장치(Rigaku 2028)를 사용하여 분석하였다. 접합계면에 형성된 반응층 두께는 주사전자현미경을 사용하여 측정하였으며 비교적 일정한 두께로 형성된 반응층내의 3개소에서 측정한 값의 평균치로써 구하였다.

2.6 접합강도 측정

접합부 강도는 4점 굽힘시험으로 측정하였으며 시험용 시편의 준비과정은 그림 2에서 도식적으로 보여준다. 먼저 접합이 완료된 시편의 중앙부분을 절단하여 5×5×25mm의 치수를 갖도록 제작하고 다이아몬드 연마제에 의해 1μm까지 연마하였다. 또한 모든 4점 굽힘 시험용시편은 광학현미경 관찰에 의해 미세균열이 존재하지 않는것을 사용하였다. 굽힘시험은 그림 3과 같이 외부하중점 간격 18mm, 내부하중점 간격 6mm를 갖는 치구를 사용하여 수행하였다. 시험에 사용된 하중장치는 Instron universal testing machine 이었고 시험중의 cross head speed는 0.5mm/min을 유지하였다. 접합강도는 AlN시편이 박판임을 고려하여 접합부를 파단시키는데 필요한 최대 파단 하중 값으로서 평가하였다.

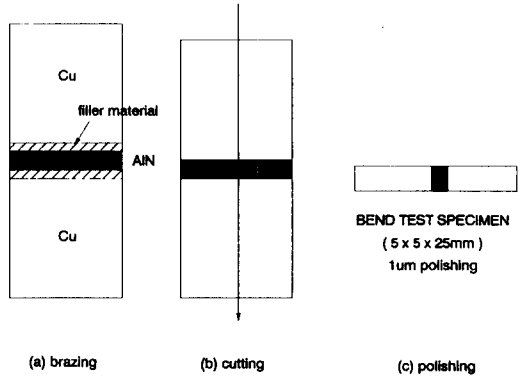

Fig. 2. Preparation procedure of the specimens for the four-point bend tests.

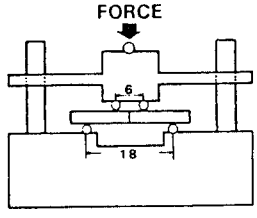

Fig. 3. Jig for four-point bend tests.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 젖음성(Wettability)평가

3.1.1 2성분계 Ag-X(X=Ti, Si, Y, Mn)합금

브레이징합금으로서의 사용가능성을 검토하기 위해서 용매금속인 Ag와 공정조성을 만드는 Ti, Si, Y, Mn과의 2성분계 합금에 대해 측정한 젖음성 결과를 표 2 및 사진 1에 나타내었다.

$Ag_{98}Ti_2$(이하 AT), $Ag_{90}Mn_{10}$(이하 AM), $Ag_{96}Si_4$(이하 AS)및 $Ag_{89}Y_{11}$(이하 AY)합금에 대해서 원주면적비로 평가된 젖음성은 각각 103, -30, 0 및 -5%이었으며, 접촉각에 의한 젖음성은 각각 30°, 90°, 90° 및 95°로서 Ti이 첨가된 AT합금을 제외하고는 젖음성이 좋지 않았다. 이는 AlN세라믹과 Ti의 반응과 관련하여 설명된다. 계면에 반응생성물이 생성되는 경우에 AlN 세라믹표면(고체)과 용융합금(액체)간의 계면에너지(γ_{SL})가 감소되고 접촉각도 감소되므로 젖음성이 향상된다. 열역학적 관점에서도 계면에 질화물을 생성하는 자유에너지가 가장 낮은 Ti첨가 합금의 경우 AlN과의 젖음성이 가장 양호할 것으로 쉽게 예상된다.

Lee[19]와 Kim[22]은 각각 SiC에 대한 Ag-5at%Ti 합금과 Si_3N_4에 대한 Cu-Ti합금의 접촉각 측정 연구를 통해 젖음성의 증가는 세라믹과 용융금속 계면에서 형성되는 Ti화합물과 밀접한 관련이 있다고 설명하였다. AlN에 대한 AT 합금의 젖음성이 좋은 이유에 대해서 동일한 설명이 가능하다. 그러나 젖음성이 좋지 않은 AM, AS 및 AY 합금의 경우 AlN세라믹을 분해시키거나 계면에 반응물을 생성시키지 못하므로 브레이징 합금으로서 사용하기는 어려울 것으로 판단되었다.

Photo. 1. Photograph of wetting contours of Ag-base brazing alloys.

3.1.2 3성분계 AT-1 wt%X(X=Al, Ni, Mn)합금

AlN 세라믹에 우수한 젖음성을 보이는 AT합금에 Al, Ni, Mn 등의 원소를 첨가한 3성분계 AT-1wt%Al(이하 ATA)합금, AT-1wt%Ni(이하 ATN)합금 및 AT-1wt% Mn(이하 ATM) 합금의 AlN에 대한 젖음성 측정 결과를 표3에 나타내었다.

접촉각에 의한 젖음성은 각각 70°, 80°, 75°로서 세가지 합금 모두 비슷하나 AT합금에 비해서 크게 감소하였다. 그러나 세라믹의 브레이징 합금에 있어서 경험적으로 70°이하의 접촉각을 보이는 합금의 경우 접합이 충분히 가능한 것으로 알려져 있으며[13], 이들 3성분계 합금은 brazing filler로서 사용가능성이 있는것으로 판단된다.

접촉각의 변화에 대한 합금원소의 종류에 따른 서로 다른 효과는 합금용액의 열역학적 특성의 차이 때문이다[20,21]. 즉 Al, Ni 및 Mn 등이 첨가되면 이들 합금은 표면에 편석되거나, 고온에서 Ti과 금속간 화합물을 형성하는 경향의 차이로 인하여 합금용액 내에서 Ti의 활동도 및 계면반응에 참여하는 Ti농도를 변화시키고 결국 젖음성 변화에 기여하는 효과에서 차이가 있게 된다.

Table 2. Result of wettability of Ag-base brazing alloys on AlN.

Filler metal(wt%)	Ratio of Spreading ratio(%)	Contact angle(°)	Heating Condition	
			Temp(℃)	Time(ks)
$Af_{98}Ti_2$(AT)	103	30	1000	1.8
$Ag_{90}Mn_{10}$(AM)	−30	90	950	1.8
$Ag_{96}Si_4$(AS)	0	90	950	1.8
$Ag_{89}Y_{11}$(AY)	−5	95	950	1.8

Table 3. Result of wettability of Ag-base ternary alloys.

Filler metal(wt%)	Ratio of Spreading ratio(%)	Contact angle(°)	Heating Condition	
			Temp(℃)	Time(ks)
AT+1wt%Al(ATA)	−30	70	960	1.8
AT+1wt%Ni(ATN)	−30	80	960	1.8
AT+1wt%Mn(ATM)	−30	75	960	1.8

3.2 접합계면 조직과 반응생성물 분석

3.2.1 2성분계 Ag_{98} Ti_2(AT)합금

사진 2는 AT합금을 사용하여 950℃/1.8ks 조건에서 접합시킨 계면의 SEM 조직으로서 접합계면 근방에는 매우 단순한 구조의 반응층과 합금층이 형성되어 있슴을 볼 수 있다. 반응층은 두께 약 2.5μm의 단일층으로 형성되어 있으며, 합금층은 모재Cu가 용융합금층내로 확산된 결과의 조성변화에 따른 미세조직의 변화를 보여주고 있다. 반응층과 합금층의 형성 폭은 Ti의 농도 및 용매금속 Ag내의 Cu의 확산계수에 영향을 받는다. 접합온도에서 반응물을 형성하고 잔류하는 일부 Ti는 용융합금내에 고용된다. 합금층내에 용해한도이상 확산되어온 Cu는 냉각중에 고농도 Cu의 초정상으로 석출하게 되며 냉각 후 최종적으로는 층상의 Ag-Cu 공정합금 조직으로 형성된다.

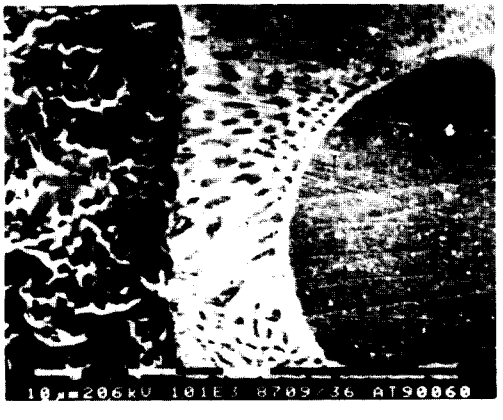

Photo. 2. Microstructure of the interface brazed by AT alloy at 950℃ for 1.8ks.

사진 3은 접합계면에서의 원소의 분포상태를 EDX분석한 결과이다. Ti은 반응층내에 집중 분포되어 있다. 모재의 Cu성분은 용융합금층내로 확산되므로 냉각 후의 브레이징 합금조성은 Cu, Ag 및 Ti 등의 성분으로 변화되었음을 알 수 있다. A의 미세조직에서 어두운 부분이 초정 Cu이며, 초정Cu 사이의 밝은 층상조직이 Ag-Cu공정조직이다.

계면에 형성된 고농도의 Ti반응물 종류를 구체적으로 분석하기 위해서 AT합금으로 접합된 시편을 AlN세라믹 표면에서 부터 내부의 합금층을 향해 연마를 계속하면서 X선 회절실험을 행한 결과를 그림 4에 나타내었다. 초기의 세라믹표면 (A)에서는 AlN 회절선만 나타났으나, 세라믹 두께 0.6mm까지 연마(B)했을 때 TiN이 검출되었다. 따라서 접합계면에 Ti성분이 집중 분포된 반응층은 TiN층 임이 확인되었다. 연마를 0.8mm두께까지 계속하여 Ag-Cu 공정조직의 합금층부분(C)까지 도달하면 Ag 및 Cu의 회절선이 나타난다. 이와같은 분석결과를 토대로 AlN세라믹과 2성분계 AT 합금간에는 반응성원소인 Ti에 의해서 다음과 같은 반응식으로 표현되는 TiN생성반응이 일어나는 것으로 추정된다.[10]

$$AlN(s) + Ti(\ell\text{-sol}) = TiN(s) + Al(\ell)$$

이 반응은 Kolar 등[9]이 정리한 AlN 과 금속과의 여러가지 열역학적 반응식에서도 이미 확인된 바 있다.

집합계면에서의 TiN 생성반응을 표준생성 자유에너지 관점에서 보면 계면에 다량 검출된 Ti는 합금내에 포함된 Ti의 상당량이 반응초기에 AlN 표면에 편석되고 2차적으로 AlN 표면을 환원시킴과 동시에 해리된 N와 TiN을 형성시키게 된다. 브레이징 합금내에 용해된 분해산물 Al은 아직 Ti을 내포하고 있는 합금과의 고상반응을 통해서 금속간 화합물 등도 형성시키게 된다. 이를 요소반응으로 나타내면 다음과 같다[11, 28].

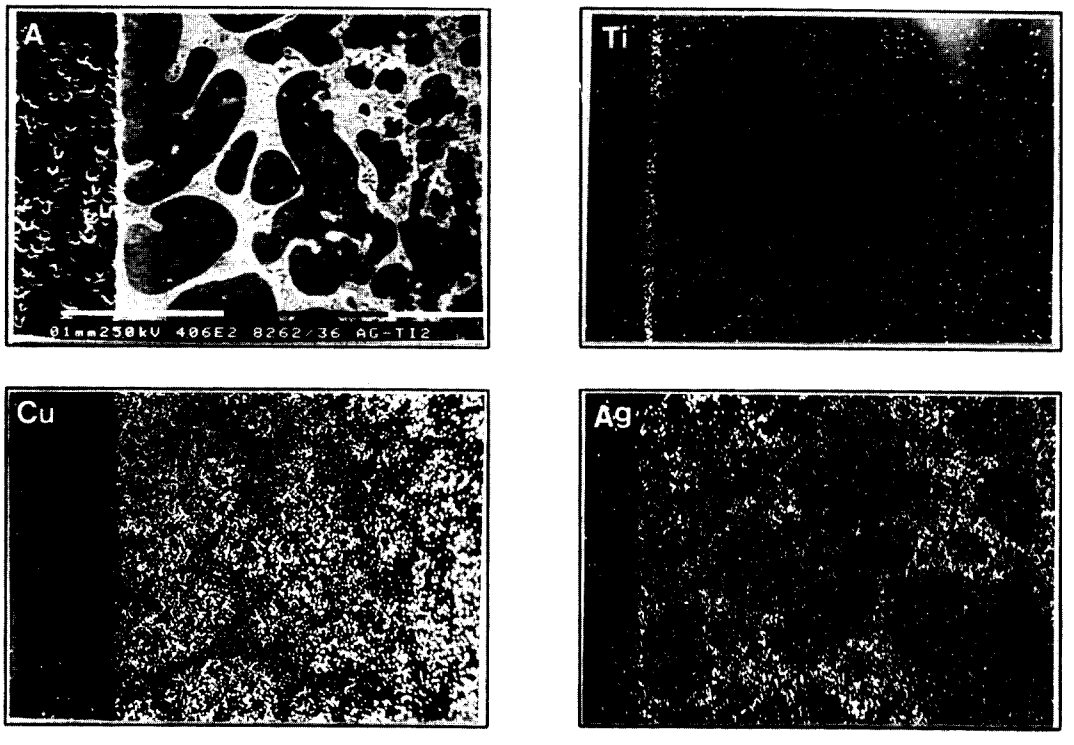

Photo. 3. SEM microstructure and element distribution at the interface brazed by AT alloy at 950℃ for 1.8ks. a) Microstructure b) Ti c) Cu d) Ag

$$AlN(s) = Al(s) + 1/2\ N_2 \quad \cdots\cdots (1)$$
$$\Delta G^\circ = 7700\text{-}22.25T$$
$$Ti(s) + 1/2\ N_2 = TiN(s) \quad \cdots\cdots (2)$$
$$\Delta G^\circ = 22.73T\text{-}80850$$

접합온도에서 고체 Ti(s)와 액체 Ti(ℓ)의 표준자유에너지 변화 ΔG는 다음식으로 표현될 수 있다.

$$Ti(s) = Ti(\ell) \quad \cdots\cdots (3)$$
$$\Delta G^\circ = 1126\text{-}0.588$$

식(1)~(3)에 따라 용융 AT합금과 AlN과의 반응에 의해 TiN이 생성되는 반응은 다음과 같이 나타내어진다.

$$AlN(s) + Ti(\ell) = TiN(s) + Al(s) \quad \cdots\cdots (4)$$
$$\Delta G^\circ = 1.07T\text{-}4976$$

식(4)에서 접합온도 1173K에서 반응의 표준에너지 변화는 -15.5 KJ/mol로서 음의 값을 갖고 따라서 (4)의 반응은 TiN를 생성하는 방향으로 진행된다. 이와 유사하게 Nakahashi[10] 등은 AlN과 Cu-Ti의 반응에서 1020℃에서 TiN의 생성자유에너지를 계산한 결과 다음과 같은 TiN생성 반응이 가능한 것으로 설명하고 있다.

$$AlN + Ti = TiN + Al\text{-}28.9KJ/mol$$

3.2.2 3성분계 AT-1wt%X(X=Al, Ni, Mn)합금

사진 4는 3성분계 ATA, ATN 및 ATM 합금을 사용하여 950℃/1.8ks의 조건으로 접합시킨 계면의 SEM조직과 Ti분포 상태이다. 2성분계 합금과 마찬가지로 AlN세라믹 측의 계면에는 0.5~1.5μm의 극히 얇은 반응층이 형성되고 있으며 Ti은 이 얇은 층에 집중분포되어 있다.

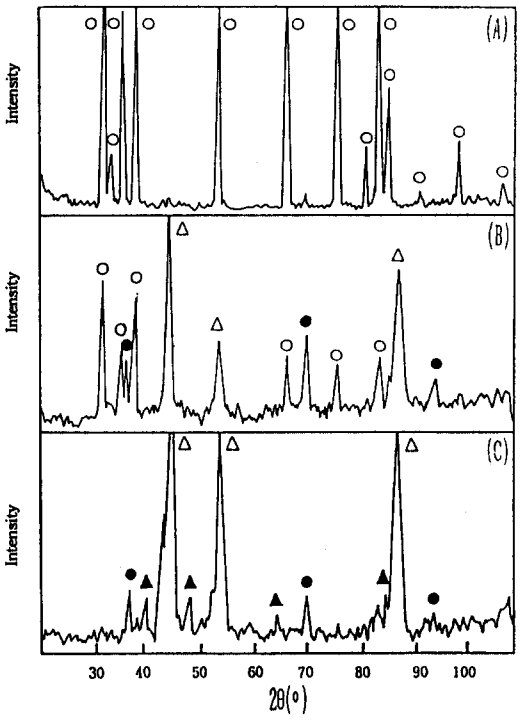

Fig. 4. Result of XRD analysis for the specimen brazed by AT alloy at 950℃ for 1.8ks.(△ Cu, ▲ Ag, ○ AlN, ● TiN)
(A) AlN surface
(B) 0.6mm ground
(C) 0.8mm ground

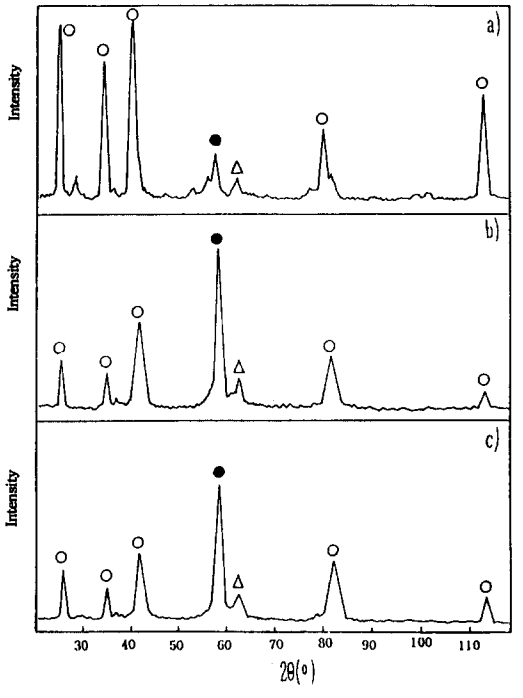

Fig. 5. Result of XRD analysis for the specimen brazed by Ag-based ternary alloys at 950℃ for 1.8ks.
(○ AlN, ● TiN, △ Cu)
a) ATA alloy
b) ATN alloy
c) ATM alloy

브레이징 합금층 내에는 3가지 합금 모두 층상의 Ag-Cu공정조직이 넓게 형성되어 있음을 알 수 있다. Al, Ni, Mn 등 3성분 원소의 첨가에 따른 반응층의 두께 차이는 크지 않았으며 2성분계 AT 합금에 비해서도 현저한 두께의 변화는 일어나지 않았다. 이와 같은 결과는 Si_3N_4 세라믹을 Cu-Ti-Al합금으로 접합하는 경우에 나타난 Al의 첨가에 의한 반응층 두께의 현저한 감소효과[22]와는 대조적이다. 그 이유는 용매금속이 Ag과 Cu로서 다르기 때문이지만 Ti농도와 첨가 Al농도차이로 인하여 계면반응에 참여하는 Ti의 실제 농도효과가 달라지기 때문인 것으로 판단된다.

3성분계 ATA 및 ATM 합금으로 접합한 시편의 AlN세라믹 표면에서 부터 합금층을 향해 0.6mm 정도 연마한 후 X선 회절실험으로 행한 결과 그림 5와 같이 3가지 합금 모두 TiN 반응층의 생성이 확인되고 있다. 이 TiN 생성반응에 대해서는 2성분계 합금의 경우와 동일한 열역학적 취급이 가능하다.

3.3 반응층 두께

세라믹 측의 접합계면에 생성되는 TiN반응층은 접합부의 강도에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 합금조성과 접합조건을 변화시켰을 때 반응층의 형태와 두께가 변화된다. 2성분계 AT합금 및 3성분계 ATA합금을 사용한 경우 접합온도와 시간이 증가함에 따라 반응층 두께는 약간씩 증가하고 있으며 장시간 반응시킴에 따라 반응층의 증가 속도는 감소되는 결과를 얻었다.

그림 6은 반응층 두께와 반응시간(접합시간)의 평방근과의 관계를 나타낸것이다. 2성분계 및 3성분계 합금 모두 반응층 두께와 $\sqrt{time}$ 간에는 직선

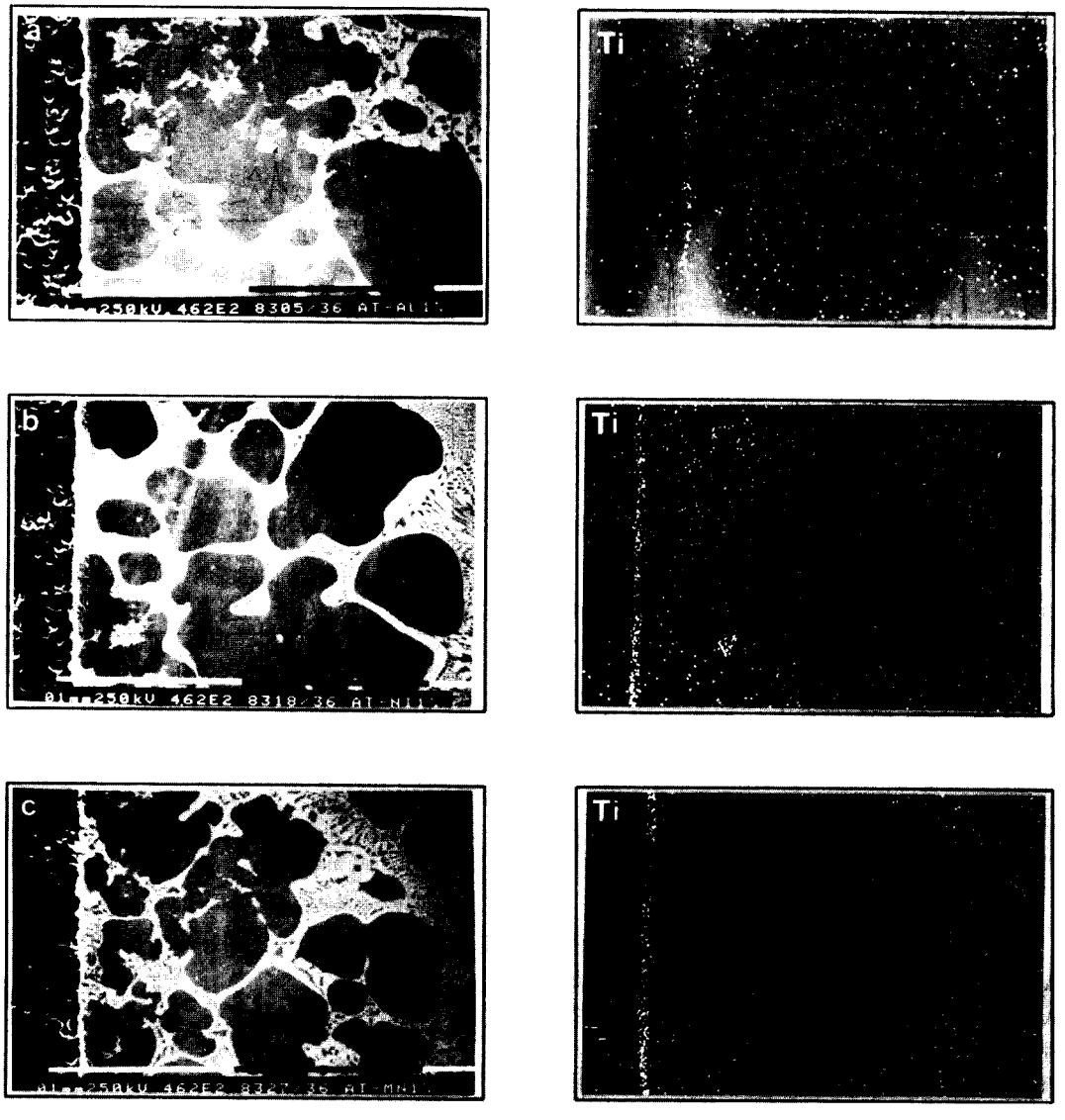

Photo. 4. Microstructure and Ti distribution at the interface brazed by Ag-based ternary alloys at 950℃ for 1.8ks.
(a) ATA alloy (b) ATN alloy (c) ATM alloy

관계가 만족되고 있다. 따라서 반응층 성장 속도는 포물선 법칙으로 설명되며 반응층 성장은 반응 참여 원소의 확산 율속 과정으로 해석된다. 일반적으로 1 μm 이상의 비교적 두꺼운 반응층을 갖는 세라믹 금속 계면위에서 대부분의 kinetic data는 반응이 단순한 포물선 법칙(parabolic growth law)에 의해 설명되는 것으로 알려져 있다[29,32]. 따라서 AlN세라믹과 2성분계 AT 및 3성분계 ATA합금간에서는 TiN층의 생성 및 성장과정에 대해서는 다음과 같은 일반적인 설명이 가능하다.

AlN측 계면에 초기에 TiN이 우선적으로 생성된 후, Ti에 의한 AlN의 분해반응이 계속됨에 따라 계면으로 부터 AlN측으로 반응층이 성장한다. 계면에서 TiN을 형성하지 못한 일부 N은 반응층을 지나 확

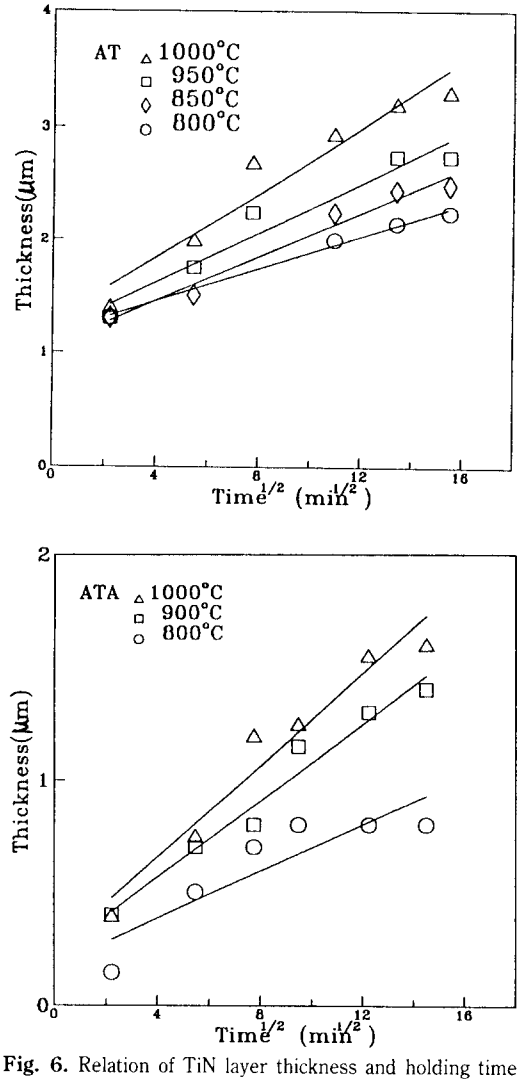

Fig. 6. Relation of TiN layer thickness and holding time for the brazing of AlN and brazing alloys.

산이동하고 합금용액중의 Ti과 반응하여 TiN을 생성시키므로 계면으로부터 합금측으로도 반응측이 성장한다.

반응층 성장과 관련하여 일반적으로 질화물중의 금속원소의 확산의 활성화에너지는 N보다 높기 때문에 AlN측 계면에 생성된 TiN층을 통한 Ti의 확산속도가 N보다 늦다. 따라서 이 TiN층과 합금용액간의 계면에는 AlN 세라믹으로부터 확산되어온 분해산물 N와 합금중의 Ti이 반응하여 새로운 TiN층을 생성한다. 합금측으로 형성된 요철이 많은 TiN층은 그 결과로 형성된 것이다.

AlN 세라믹과의 실제반응 예[33]로서 Ti을 34~57 at% 함유한 비정질 Cu-Ti합금을 사용한 경우 TiN 반응층의 성장은 반응층을 통한 N의 확산에 의해 율속된다고 보고되었다. 그러나 Y.Nakao 등[16]은 Cu-22%Ti를 사용한 경우 용융금속으로 부터 AlN계면으로 이동하는 Ti의 확산이 반응층 성장을 지배한다고 설명하는 등 반응층 율속과정에 대한 해석은 연구자에 따라 상이하게 설명되고 있다. 실제로 합금조성과 접합조건을 변화시켰을 때 반응층의 형태는 물론 두께도 크게 변화되는 것으로 미루어 반응층 성장의 율속과정이나 형성기구도 합금조성에 따라 다를 것으로 예상되며 Kim 등[22]은 Cu-Ti-X 합금과 Si_3N_4와의 접합계면에 형성되는 반응층 성장에 대한 율속과정이 Al, Si 및 Y 등의 첨가원소에 따라 다르게 나타난다고 보고한 바 있다.

세라믹과 Ti이 첨가된 합금과의 반응결과 형성된 접합계면은 미세조직상으로 불연속적 구조를 보인다. AlN과 Ag-Cu-Ti합금간의 접합계면 구조에 대해서 Nakao[16] 등은 반응층이 계면의 양측 즉 세라믹 측과 합금층 측으로 성장해 가는 모델로 설명하였으며 Carim[23]은 AlN의 입계내부로 반응층이 선택적으로 침투 성장함으로서 폭이 일정치 않은 연속 층상 형태의 계면이 형성된다고 설명하였다. 이들 이론과 본 실험의 SEM/EDX 분석 결과를 토대로 하여 AlN과 Ag-base의 활성합금간의 반응을 통한 접합계면 구조를 추정하면 그림 7과 같이 단순화된 형태로 나타낼 수 있다.

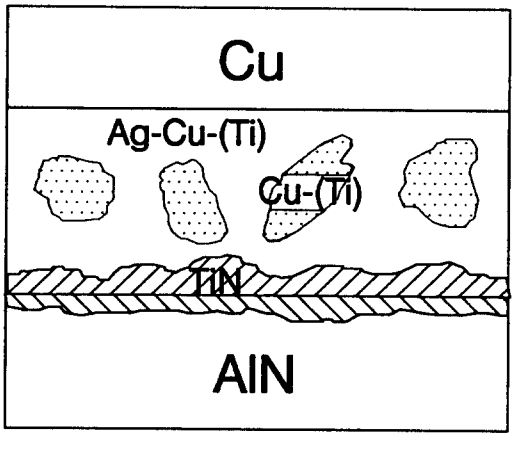

Fig. 7. Bonded structure of AlN/Ag-base alloy/Cu system.

3.4 접합강도와 파괴양상

그림 8은 2성분계 AT 합금을 사용하여 800~1000℃에서 5~120min동안 접합시킨 AlN/Cu 접합부의 파단강도를 나타낸것이다. 접합온도가 낮을 수록 장시간 조건에서 그리고 접합온도가 증가할 수록 단시간 조건에서 높은 강도가 유지된다. 최대접합 강도는 900℃/30min의 접합조건에서 35kgf로 나타났으며, 그 이상 접합온도가 증가할 수록 강도는 감소하는 경향을 보이고 있다.

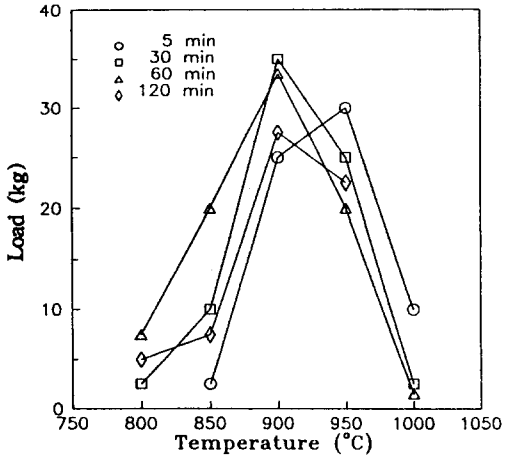

Fig. 8. Effect of brazing temperature on the fracture load for AlN/Cu joint using AT alloy.

세라믹과 금속 접합부 강도에는 계면결합력, 반응층두께, 계면의 잔류응력, 소성구속 등의 역학적 인자와 금속간 화합물과 같은 취성상, 계면에서의 각종 상 변화, 미소결함 등의 조직학적 인자가 영향을 미친다. 따라서 접합조건의 변화에 따른 반응층의 두께 변화만으로 접합부의 강도변화를 설명하는 것은 다소 무리가 있다. 또한 대부분의 반응층은 취약하며 균열개시에 필요한 결함의 크기는 반응층 두께에 비례한다는 것이 정설로 받아 들여지고 있다. 많은 연구자[34~36]들은 두꺼운 반응층은 일반적으로 계면성질을 저하시키는 반면에 얇은 반응층은 강한 계면접합을 형성함으로써 계면성질에 이롭게 작용하는 것으로 설명하고 있다.

본 실험결과 온도와 시간의 변화에 따라 반응초기 계면전체에 걸쳐 반응층이 형성되는 과정에서 접합강도는 증가하며 최대강도가 얻어진 조건에서 반응층두께는 2.0μm정도로 비교적 얇게 형성되었다. 이 접합조건은 합금의 융점보다 약간 높은 온도에서 비교적 단시간 유지시킨 조건이며 그 이상으로 온도와 시간을 증가시키면 반응층이 두껍게 성장됨에 따라 접합강도는 감소되는 것으로 나타났다.

반응층두께의 증가에 따른 접합강도의 저하현상은 반응층 두께를 적정두께로 제어함으로써 강도를 향상시킬 수 있는 실험적 예를 제시한 Nakao 등[16]에 의해 증명되고 있다.

반응층이 두꺼워질 수록 계면의 요철이 더욱 증가되고 계면에서의 기계적인 결합강도의 증가요인도 약간 있기는 하지만, 반응층내의 기공과 균열 등의 발생으로 인한 취화된 반응층 자체 때문에 전체적인 접합강도는 감소하게 된다.

그림 9는 3성분계 ATA합금을 사용하여 750-1000℃에서 5-60min동안 접합시킨 AlN/Cu접합부의 파단강도 변화를 나타낸 것이다. 최대 접합강도는 950℃/5min조건에서 25kgf로 얻어졌으며, 850℃에서는 접합시간을 30min이상 길게 유지할 때 대등한 수준의 강도값이 얻어졌다. 최대강도가 얻어지는 접합조건에서의 반응층두께는 약 0.5μm의 얇고 균일한 형상이며 접합온도와 시간이 증가할 수록 반응층이 성장하여 파괴강도는 감소하는 것으로 설명된다.

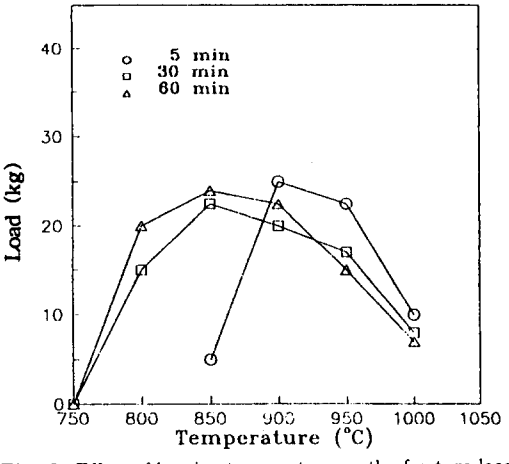

Fig. 9. Effect of brazing temperature on the fracture load for AlN/Cu joint using ATA alloy.

3성분계 ATA합금을 사용한 경우, 2성분계 AT합금에 비해서 반응층두께는 감소된 것으로 나타나고 있으나 접합강도도 오히려 약간 감소되는 것으로 나타났다. 이와같은 차이는 첨가원소인 Al이 Ti과

금속간 화합물을 만드는 경향이 크므로 브레이징 합금층을 더욱 취약하게 만들 가능성이 크기 때문인 것으로 추측된다.

사진 5는 강도시험 후 시편의 파괴양상을 주사전자현미경으로 관찰한 파면사진과 이를 도식화하여 나타낸 것이다.

(a)는 AT합금을 사용하여 900℃/30min 조건에서 접합시킨 시편의 파면이다. 얇은 반응층이 형성된 이 접합계면에서는 파괴가 반응층내에서 AlN세라믹 내부로 다시 반응층내로 진행되는 복합적인 경로를 거쳐 일어나는 양상을 보인다. 이 시편의 경우 파괴의 시작은 AlN세라믹과 반응층간의 계면이며, 결국 계면에서의 결합력이 접합부의 강도를 지배하므로 높은 파단강도가 얻어진다.

(b)는 ATA합금을 사용하여 850℃/30min 조건에서 접합시킨 시편의 파면으로서 AlN표면과 반응층으로 구성되어 있다. 반응층이 미세하게 또는 국부적으로 형성되어 있을 때 AlN표면과 반응층사이의 계면에서 파괴가 시작되고 얇은 반응층이 세라믹표면에 부착된 상태에서 취약한 합금층과의 경계면으로 파괴가 진행된 양상이며 소위 incohesive failure라고 할 수 있다.

(c)는 AT합금을 사용하여 850℃에서 5min간 접합시킨 시편의 파면이며 균열이 브레이징 합금층내에서 발생하여 파괴가 진행된 양상을 보이고 있다. 이것은 반응층의 형성이 미미하고 브레이징합금이 모재와의 확산에 의한 등온응고가 충분치 못한 경우에 해당된다고 볼 수 있다.

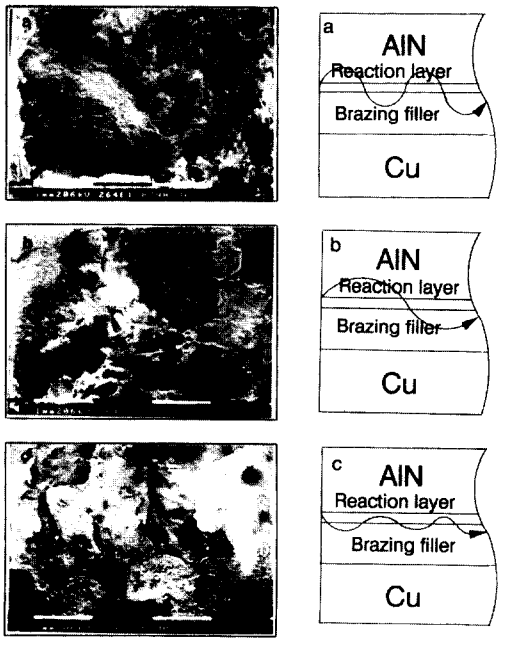

Photo. 5. Fractography and schematic diagram fo AlN/Cu brazed joint after 4-point bend test.
(a) AT, 900℃/30min
(b) ATA, 850℃/30min
(c) AT, 850℃/5min

4. 결 론

1. 2성분계 Ag98Ti2(AT)공정합금은 1000℃에서 1800sec 유지시킨 후 AlN에 대한 접촉각이 30°로서 brazing filler로서 충분히 사용가능한 젖음성을 보인 반면, Ti이 첨가되지 않은 2성분계 공정조성 $Ag_{90}Mn_{10}$ (AM), $Ag_{96}Si_4$(AS) 및 $Ag_{89}Y_{11}$(AY) 합금은 접촉각이 90° 이상으로서 AlN에 대한 젖음성이 없는 것으로 나타났다.

2. 2성분계 AT합금에 Al, Ni, Mn을 각각 1wt%씩 첨가한 3성분계 ATA, ATN 및 ATM 합금은 AlN에 대한 접촉각이 모두 70~80° 범위로 나타나 2성분계 AT합금에 비해 젖음성이 감소하였으나 brazing filler로서의 사용가능성을 보였다.

3. AlN세라믹과 brazing filler 접합계면에는 2성분계 AT합금을 사용한 경우 두께 1.5~3.0μm, 3성분계 ATA, ATN 및 ATM 합금을 사용한 경우 두께 0.5~1.5μm 범위의 TiN 단일 반응층이 생성되었다.

4. 접합계면에 TiN 반응층을 생성시키는 열역학적 반응은 AlN+Ti=TiN+Al로서 설명된다. 형성된 TiN 반응층의 성장은 접합온도와 시간의 증가에 따라 증가하고 반응층의 성장 속도식은 포물선 법칙으로 설명된다.

5. 2성분계 AT합금을 사용한 AlN/Cu 접합부의 강도는 900℃/30min 조건에서 파단하중 35kgf로서 최대값을 나타냈으며, 이 조건에서 계면에는 2.0μm 두께의 얇은 반응층이 형성되었다. 접합부의 파괴는 AlN과 반응층사이의 계면에서 시작하여 AlN 세라믹과 반응층을 통해 진행되는 양상을 보였다.

6. 3성분계 ATA합금을 사용한 경우에는 2성분계 AT합금보다 저온 및 단시간 조건에서도 접합이 가능하였고 접합온도와 시간이 증가할 수록 적정두께의 반응층이 형성될 때 까지 파단강도도 증가하였다. ATA합금의 경우 900℃/5min 조건에서 최대하중 25

kgf가 얻어졌다.

7. 계면에서 TiN이 생성되는 반응은 AlN세라믹 표면이 용융된 Ag계 활성 브레이징 합금에 의해 wet되는 것을 의미하는 것이며, 이 결과는 microcircuit로의 응용을 위한 AlN Package의 개발에 중요하다.

참 고 문 헌

1) 電子材料工業會編 : 機能回路用 セラミックス基板 , 工業調査會(1985), 1.
2) Yoshihior Somono and Toshio Hirai : 日本金屬學會報, 第30卷, 第11號, 913, (1991)
3) L.M Sheppard : Amer. Ceram. Soc. Bull.,69 (1990),1801.
4) V.I.Kostikov and B.S.Mitin,sb. ; Mosk. Inst. Stali. Splavov, No.49, 114(1968)
5) D.A.Mortimer and M.Nicholas ; J. Mater. Sci., 5, 149(1970)
6) Nobuyuki Kuramoto, Hitofumi Tamiguchi and Isao Aso ; IEEE Transactions on components, Hybrids and Manufacturing Technology, Vol. CHMT-9, No.4, December, 1986.
7) Ryozo Hayami ; セラミックス接着 接合技術, 第3集, 49.
8) Nobwo Iwase, et al. ; Solid State Technology, Oct., 1986, 135-138
9) Marija Trontel and Drago Kolar ; Journal of the American Ceramic Society Vol.61, No.5-6, 207.
10) M.Nakahashi, M.Shirokane and H.Takeda ; 日本金屬學會誌, 第53卷, 第11號, (1989), 1153-1160.
11) H. Okamura, H. Shimohara, T. Fumamoto and T. Shida ; 溶接學會論文集, 第9卷, (1991), 제4호, 494.
12) S. Morozumi ; ibid, Vol.16, 2137, 1981.
13) A.J. Moorhead ; Welding J., Vol.65(10), 17, 1986.
14) 志智雄之, 有田雅晴, 松長正治 ; セラミックス論文集, 96, 930-934(1988)
15) M. Naka, T. Tanaka, I.Okamoto ; Quart. J. JWS, 4(1986), 597
16) Y. Nakao, K. Nishimoto, K. Saida ; ISIJ Inter., Vol.30, 1991, No.12, P1142
17) R.E. Loehman ; Ceramic Bulletin, V.68,No.4(1989), 891-896
18) 平尾純雄 ; 溶接技術, 1987, 5月, P57
19) Lee, H. K. ; Ph.D. thesis, KAIST(1992)
20) M.G. Nicholas, T.M. Valentine, M.J. Waite ; J. Mater.Sci.,15(1980), 2197
21) Yu.V.Naidich, V.S.Zhuravlev et al ; Poroshkovaya Metallurgiya(translated in English), 31 (1988), 888.
22) Kim, D.H. ; Ph.D. thesis, KAIST(1990)
23) A.H. Carim, R.E.Loehman ; J.Mater.Res., V.5, No.7, (1990), 1520
24) T.Watanabe, S.Sumiki, A.Yanagisawa ; High Temp. Soc. Japan, V.19, No.3, (1993), 126
25) T.Kuzumaki, T.Ariga, Y.Miyamoto ; ISIJ Interantional, V.30, No.12, (1990), 1135
26) J.A.Pask ; Ceramic Bulletin, V.66, No.11, 1987
27) 中村 ; 大阪大學 修士論文(1987)
28) O.Kubaschewski, E.L.Evans ; Metallurgical Thermochemistry, 3rd ed., Pergamon press, NY, 1958
29) R.Warren, C.H.Anderson ; Composites, 15,101 (1984)
30) R.E.Tressler, T.L.Moore, R.S.Crane ; J.Mater. Sci, 8,151(1973)
31) D.B.Grundel, F.E.Wawner ; Scripta Metall. Mater., 25, 437(1991)
32) M.Backhaus-Ricoult ; Acta Metall. Mater, 40, S 95(1992)
33) 竹田博光, 中橋昌子, 白秉詡 ; 日本金屬學會會報, 25卷, 5號(1986)
34) A.G.MetCalfe ; in Composite Materials, Vol.4, Metallic matrix composites, Academic Press, NY, 1974, P269
35) P.M.Scott, M.Nicholas, B.Dewer, J.Mater. Sci., 10, 1833(1975)
36) K.Miura, T.Narita, T.Ishikawa, in Proc. MRS Inter. Meeting on Adv. Mater.Vol.8, Metal-Ceramic Joints, (MRS,Pittsburgh,PA,1989)P.29