

가습된 질소 분위기에서의 Kovar(Fe-29Ni-17Co) 산화

김병수 · 김민호* · 김상우* · 최덕균 · 손용배*

한양대학교 무기재료공학과, 서울 성동구 행당동 17

*한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터, *서울 동대문구 청량우체국 사서함 131
(1999년 7월 20일 접수)

The Oxidation of Kovar(Fe-29Ni-17Co) in Humidified Nitrogen

Byoung-Soo Kim, Min-Ho Kim*, Sang-Woo Kim*,
Duck-Kyun Choi and Yong-Bai Son*

Dept of Inorganic Material Engineering, Hanyang Univ., 17, Haeongdang, Seong-dong, Seoul, 133-791

*KIST Ceramic Processing Research Center P O Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-010

(Received July 20, 1999)

초 록

Kovar는 저열팽창성 금속인 Kovar와 유리를 접합하기에 적합한 spinel을 주상으로 하는 균일한 산화막을 형성할 수 있도록 N₂ 가스에 H₂O가 첨가된 분위기에서의 산화 거동에 대하여 조사하였다. 가습된 질소분위기에서의 Kovar 산화는 확산에 의해 지배되는 공정이며, 이때 산화 활성화 에너지는 25.1 kcal/mol이었다. 600°C에서 열처리한 결과 spinel을 주상으로 하는 1 μm이하의 연속적이고 균일한 산화막을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

In order to form a uniform oxidation layer and spinel crystalline phase that was supposed to help strong bonding in Kovar(Fe-29Ni-17Co)-to-glass sealing, the humidified nitrogen (2.3%H₂O/N₂) was used as an oxidation atmosphere. Kovar oxidation was diffusion-controlled and the activation energy was 25.1 kcal/mol at 600~900°C. After oxidation at 600°C, the oxidation layer was under 1 μm thickness and crystalline phase was spinel which was found to be suitable for the Kovar-to-glass sealing.

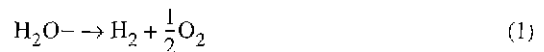
Key words : Kovar, Glass-to-metal sealing, Oxidation layer

1. 서 론

Kovar는 Fe-29Ni-17Co를 주성분으로 하여 Al, Mg, Zr, Ti, C등을 미량 함유하고 있는 금속 합금이다¹⁾ Kovar는 저열팽창 금속으로서 25~550°C에서 4.6~5.5×10⁻⁶/°C의 열팽창 계수를 갖는다.²⁾ 이러한 특성 때문에 유리와의 접합에 널리 사용되고 있으며 현재 제반 전자부품 패키징 등 많은 응용분야에서 널리 활용되고 있다.³⁾ 금속-유리 접합에서는 이중 재료간 접합으로 인한 계면 응력이 발생하게 된다. 이러한 응력으로 인한 파괴나 결함이 발생하므로 금속 표면에 산화막을 형성시킨 후 유리와 접합하면 금속과 유리 사이에서 조성 및 물성의 변화가 연속적으로 변하면서 접합에서 발생하는 응력을 최소화하여 강한 접합을 얻게 된다.⁴⁾ 그러므로 접합 특성을 결정하는 가장 중요한 요인이 금속 표면에 형성시키는 산화막의 두께, 균일성 등이다. 지금까지 Kovar 산화

에 관한 연구가 발표되었으나, 주로 air 분위기에서의 산화현상에 관한 연구가 대부분이었다.^{5,6)} Air 분위기에서의 산화는 너무 급격히 진행되어 산화막 두께는 2~6 μm 정도이고 불균일한 산화막이 생성되어 금속-유리 간 접합에는 적합하지 않다.

본 연구의 목적은 질소에 소량의 H₂O를 함유한 분위기에서 산화를 시킴으로써 얇고 균일한 산화막을 형성하고자 하는 것이다. 이는 산화 온도에서의 H₂O의 분해(식1)에 의해 생성된 산소만으로 산화를 진행함으로써 산화속도를 저하시키고 균일하고 spinel로 이루어진 산화막을 얻기 위함이다.



금속 산화에서 H₂O를 사용하는 이유는 첨가량의 조절이 쉽고 금속 표면에 접합력이 강하고 균일한 산화막을

형성시킬 수 있기 때문이다.⁷⁾ H₂O의 함유량은 bubbler의 온도 조절을 통하여 쉽게 제어할 수 있으며 또한 산화 온도에서의 분해압을 이용하여 산화 온도에서의 산소의 함유량을 결정할 수 있게 된다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 Kovar 시편은 평균 입径이 80 μm이고 표면적이 0.5377 cm²인 성형체를 사용하였다. Kovar는 시편 표면에 존재하는 유기물질 및 불순물을 제거하기 위하여 TCE(trichloroethylene)에 10분간 침적시키는 탈지 공정을 행하였으며 Fig 1에 실험 공정의 개략도를 나타내었다.

탈지 공정을 행한 시편을 튜브로에 장입하고 진공으로 2회 정제하였다. 산화는 N₂를 20°C 증류수를 통하여 bubbling 시켜 2.3%의 H₂O를 함유한 질소 가스 분위기에서 진행하였으며, 가스의 유속은 300 cc/min으로 하였다.

Kovar의 산화공정은 bubbler를 이용하여 산화에 필요한 H₂O를 공급하였다. 유입된 H₂O는 고온에서 식 (1)과 같이 분해되며 이 반응의 표준 자유에너지변화(ΔG⁰)는 식 (2)와 같이 표현된다.⁸⁾

$$\Delta G^0 = -239,000 + 8.14 T \ln T - 9.25 T \tag{2}$$

또한 반응의 ΔG⁰는 식 (3)과 같이 정의된다.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \tag{3}$$

여기에서 K_p는 반응의 평형 상수이다. 그러므로, 식 (2)와 (3)에서

$$\ln K_p = -\frac{239,000}{RT} + \frac{8.14 \ln T}{R} - \frac{9.25}{R} \tag{4}$$

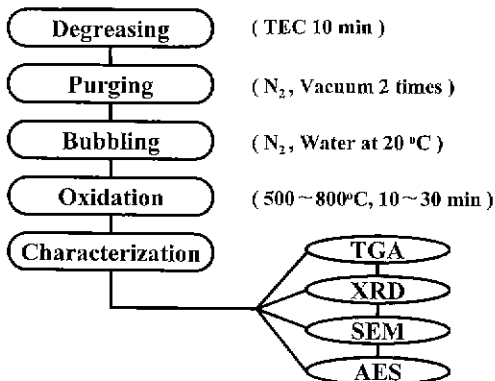


Fig. 1. Schematic diagram of experimental processes.

이 된다. 또한 K_p는 식 (5)와 같이 정의된다

$$K_p = \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \tag{5}$$

여기에서 P_{O₂}와 P_{H₂}는 (1)과 같은 반응으로 생성되므로 두 기체의 비는 1 : 2이다. 그리고 H₂O의 분압은 20°C 증류수를 통하여 bubbling 했으므로 0.2383 kp/cm²이다. 그러므로, 식 (4), (5)에 의해서 온도에 따른 P_{O₂}를 구하면 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다

Fig. 2의 그래프에서 보면 열처리 온도에 따라서 P_{O₂}가 점진적으로 증가함을 볼 수 있다. 또한, bubbling되는 증류수의 온도를 조절함으로써 질소에 포함된 H₂O의 양을 조절하여 산화 온도에서의 산소의 분압을 조절할 수 있다. 500, 600, 700, 800°C에서의 P_{O₂}는 각각 3.11×10⁻¹¹, 5.81×10⁻¹⁰, 5.97×10⁻⁹, 4.00×10⁻⁸으로 각각 계산되었다.

Kovar의 산화는 500~800°C 온도 구간에서 10~30분을 유지하여 산화막을 생성하였다. 승온 속도는 목적 온도 이하에서의 산화를 최대한 억제하기 위하여 20°C/min으로 빠르게 승온 하였다. 그러나 냉각은 생성된 산화막이 열충격에 의해 금속과의 계면에서 박리 되지 않도록 5°C/min으로 서서히 로냉 하였다.

생성된 산화막의 특성을 TGA, XRD, SEM, AES 등을 이용하여 분석하였다. TGA를 사용하여 산화 무게 증가량을 측정함으로써 산화 기구를 규명하였고, XRD로 산화 생성물의 종류 및 그 상대적인 양을 비교하였고, SEM으로 표면과 계면의 산화막의 형태를 분석하고 AES를 통하여 두께 방향으로의 각 원소의 상대적인 분율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화 기구

Kovar의 산화는 확산에 의해 지배되며 시료 내에 잔

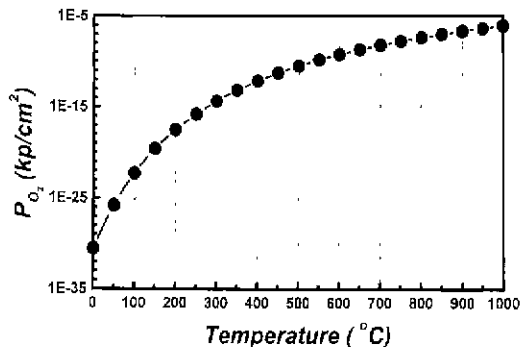


Fig. 2. The change of partial pressure of oxygen at 20°C water bubbling.

존하는 불순물의 양, 입경의 크기 등에 영향을 받는다.” 그러므로 시료의 조건에 따라 산화 활성화에너지의 차이가 발생하게 되므로 이에 대한 고찰이 필요하다 이를 위하여 10⁻⁷ g까지 측정 가능한 Micro TGA를 사용하여 각 온도에서의 유지 시간에 따른 산화 무게 증가량을 측정하여 Kovar의 산화 기구와 산화 활성화 에너지를 구하였다.

각 온도에서의 유지시간에 따른 단위 면적당 산화 무게 증가량을 Fig 3에 나타내었다. Fig. 3에서 단위 면적당 산화무게 증가량은 시간의 1/2 제곱에 비례하며 이는 식 (6)으로 표현된다.

$$\Delta W^2 = Kt \tag{6}$$

여기에서 ΔW 는 무게 증가량, t 는 유지시간, K 는 상수이다. Kovar 산화가 위의 식을 만족하므로 Kovar 산화는 확산에 의해 지배되는 공정임을 알 수 있다.” 또한 Fig. 3에서의 직선의 기울기가 각 온도에서의 K_p 값을 의미한다. K_p 값은 600, 700, 800, 900°C에서 각각 0.03885, 0.25181, 0.78588, 2.54858이다. 여기서 포물선 속도 상수 K_p 값은 식(7)로써 표현된다.

$$K_p = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \tag{7}$$

$$\ln K_p = \ln K_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \tag{8}$$

그러므로 식 (8)로 변형할 수 있고, $\ln K_p$ 와 $1/T$ 의 그래프의 직선의 기울기를 이용하여 산화 활성화 에너지를 구할 수 있다. 이를 Fig. 4에 나타내었다. 이러한 방법으로 산화 활성화 에너지를 계산해 보면 25.1 kcal/mol이다.

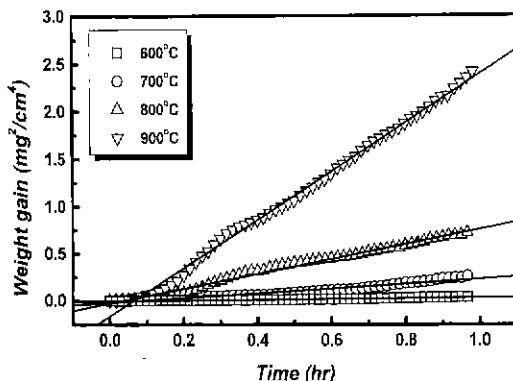


Fig. 3. Weight increase by oxidation as a function of temperature.

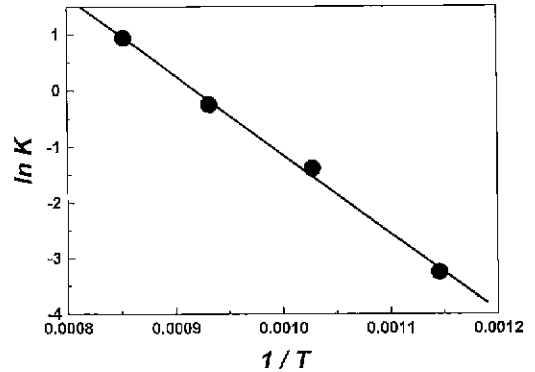


Fig. 4. Arrhenius plot of Kovar oxidation.

3.2. 산화층 결정상 분석

Kovar의 산화 생성물은 Fe(Fe, Ni, Co)₂O₄ 조성의 spinel과 α -Fe₂O₃이다. α -Fe₂O₃는 강도가 spinel에 비하여 현저히 낮고 다공성이며 산화막이 균일하지 않은 단점을 가지고 있다. 그러므로 Kovar의 산화생성물은 α -Fe₂O₃의 양을 줄이고 spinel로 이루어진 산화막을 형성해야한다. Spinel과 유리가 반응함으로써 견고한 접합을 이룰 수 있다.

Fig. 5는 각 온도에서 유지 시간의 변화에 따른 XRD 패턴이다. Spinel의 주 피크는 35.56°이며 α -Fe₂O₃의 주 피크는 33.18°이다.” 전체적인 피크의 강도가 증가하는 이유는 온도가 증가할수록 산화생성물의 양이 증가함을

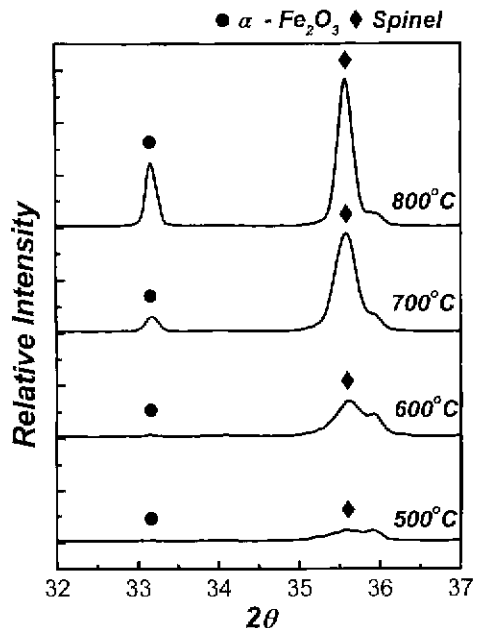


Fig. 5. XRD pattern of Kovar oxidation layer as a function of temperature for 30 min holding.

의미한다. 또한 두 피크의 강도를 비교하여 산화생성물의 조성비를 상대적으로 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에는 각 온도에서의 두 주 피크의 강도 값을 나타내고 이 피크의 비를 막대그래프로 나타내었다. 이 그래프를 살펴보면 spinel에 대한 α -Fe₂O₃의 상대적인 양은 500~600°C사이에서 감소하다가 600°C이상에서는 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. Kovar 산화는 온도가 증가할수록 α -Fe₂O₃의 양이 줄어들고 spinel의 양이 증가하게 된다고 보고되었다.⁶⁾ 그러나 본 실험의 결과를 살펴보면 600°C이상에서는 이 외는 반대로 α -Fe₂O₃의 양이 증가함을 볼 수 있다. 이것은 AES와 SEM을 통하여 계면을 분석함으로써 이를 확인하였다.

3.3. 미세구조 분석

Kovar 산화막을 유리 와 접합에 적용하기 위해서는 표면이 균일하며 1 μ m이하의 외부 산화막을 이루고 있어

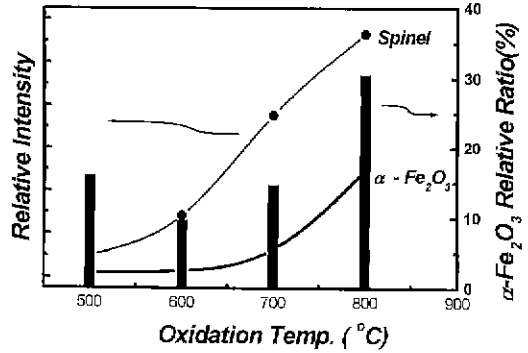


Fig. 6. Relative ratio of α -Fe₂O₃ to spinel as a function of temperature for 30 min holding.

야 한다 Fig. 7은 각 온도별로 10분 유지했을 경우 산화막의 표면을 보여주고 있다.

Kovar 산화막 표면 사진을 살펴보면 온도가 증가할수록 산화막 표면이 균일하지 못하고 반점 형태의 불균일

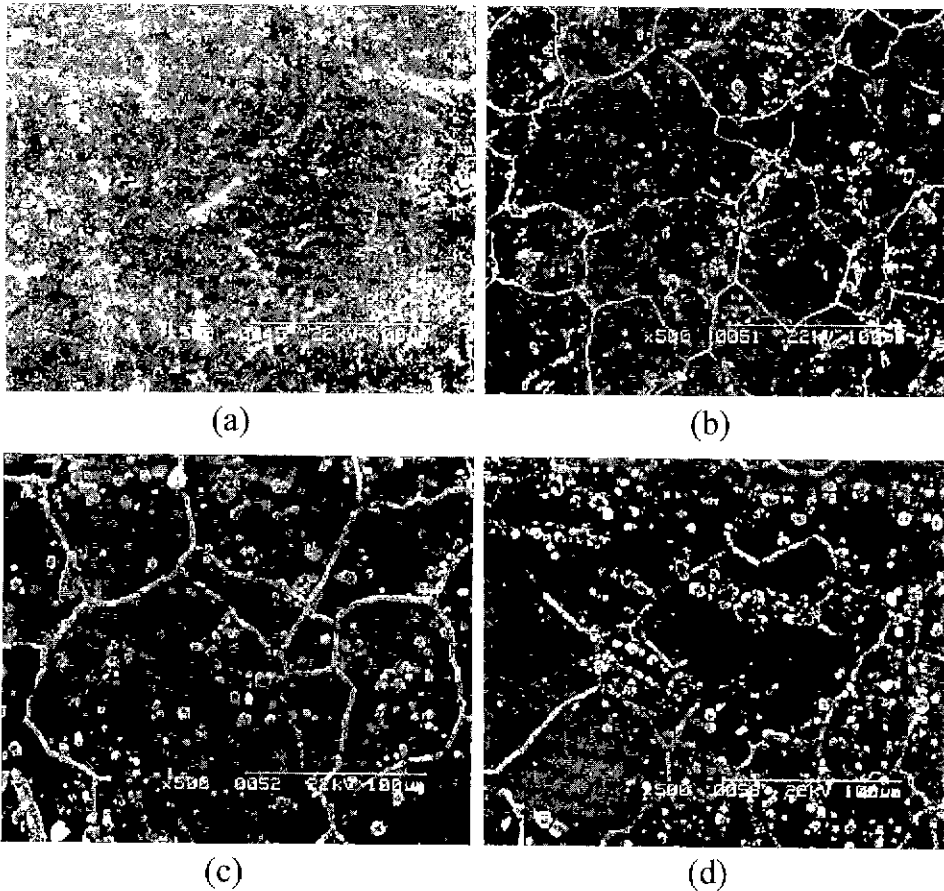


Fig. 7. SEM photographs of surface oxidation layer of Kovar after heat treatment for 10 min at: (a)500°C, (b)600°C, (c)700°C and (d)800°C.

한 부분이 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 산화막이 선 형태로 보이는 부분이 있다. 이는 시편의 입계 부근의 표면에너지가 높기 때문에 선택적으로 과산화된 것으로 보인다. 입계를 통한 산화는 표면은 물론 내부로 산화물이 침투하여 유리화 접합시에 더욱 견고한 접합을 이룰 수 있게 한다. 700°C 이상에서는 급격한 산화에 의한 산화막의 불균일성이 증가하고 있으므로 산화는 700°C 이하에서 진행하는 것이 바람직하다.

Fig. 8은 각 온도별로 30분 유지했을 경우의 계면 사진을 보여주고 있다. 산화온도가 증가할수록 산화막의 두께는 급격히 증가한다. 또한 산화 온도가 증가할수록 산화막과 금속 사이에 검은색의 층이 형성되고 이러한 검은색 층이 점점 증가함을 알 수 있다. 이러한 것은 산화막과 금속 사이에 산화막이 아닌 새로운 층이 형성되었음을 의미한다. 이렇게 형성되어 증가하는 층을 분석하기 위하여 AES를 사용하였다.

3.4. AES(Auger Electron Spectroscopy)에 의한 산화층 분석

Fig. 9는 800°C에서 30분간 유지하여 산화막을 형성한

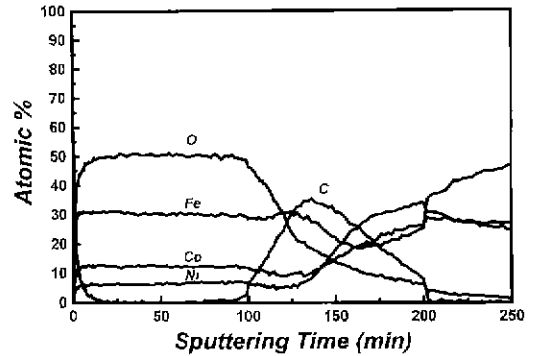


Fig. 9. AES depth-profile of oxidation layer of Kovar after heat treatment for 30 min at 800°C.

시편의 AES depth-profile 측정 결과를 보여주고 있다. AES의 sputtering rate는 240 Å/min이었다. 이는 실리콘을 기준으로 한 값이며 이를 Kovar 산화막에 대하여 300 Å/min로 환산할 수 있다. AES 결과로부터 산화막과 금속 사이에 탄소가 침적되어 하나의 두꺼운 층을 형성하고 있음을 알 수 있다. 이러한 탄소는 Kovar 내부에

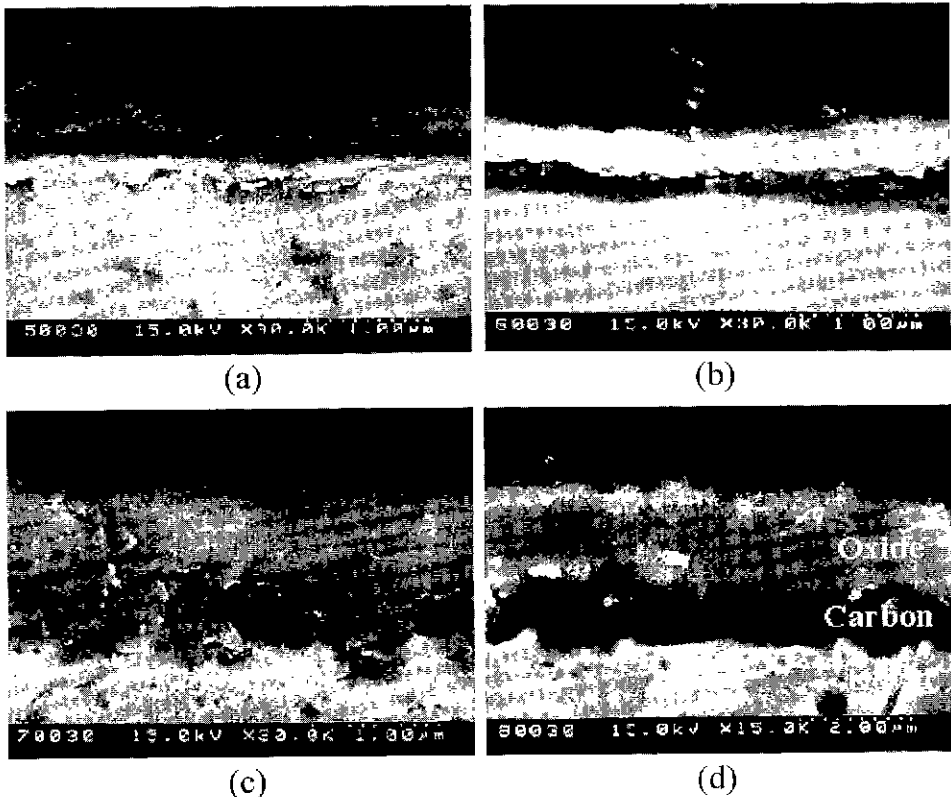


Fig. 8. SEM photographs of interface oxidation layer of Kovar after heat treatment for 30 min at; (a)500°C. (b)600°C. (c)700°C and (d)800°C.

잔존하고 있는 탄소가 산화 온도에서 외부로 확산되어 나오면서 시편 외부에 형성된 산화막을 통하여 확산되지 못하고 그 경계층에 축적되어 있음을 보여주고 있다. 이는 산화막내에서의 탄소의 확산 속도가 금속에 비해 현저히 낮는데 기인한다.

3.5. 고찰

R. A Piscitelli는 산화 온도가 증가할수록 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 양은 줄어들고 spinel의 상대적인 양은 증가한다고 보고하였다.⁶⁾ Kovar의 산화는 확산에 의해 지배되는 공정이므로 금속 원자의 고온에서의 확산 속도를 살펴보면 Fe가 가장 빠르고 다음은 Co, Ni 순으로 확산 속도의 차이가 있다. 1200°C에서 Fe의 확산 속도는 Co의 약 1.6배이며¹⁰⁾ 1000°C에서 Fe의 확산 속도는 Ni의 약 3배로 보고되어 있다¹¹⁾ 이는 (Fe, Co)O, (Fe, Ni)O계에서 측정된 것이다. 그러므로 산화가 진행됨에 따라 시료의 표면에 Ni와 Co보다 Fe의 함량이 점점 증가하게 되고 이때문에 보다 안정한 spinel을 형성하지 못하고 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 형성하게 된다. 그러나 산화 온도가 증가할수록 세 금속 원소의 확산 속도의 차이가 줄어들게 되어 spinel의 상대적인 양이 증가한다.⁶⁾

그러나 본 연구에서 온도가 증가할수록 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 상대적인 양이 증가함을 보이고 있다. Kovar를 산화하였을 경우에 대부분의 산화생성물의 주상은 spinel이며 이것은 금속과 비교하여 치밀한 구조이므로 산화온도에서 금속을 통하여 외부로 확산되어 나오는 탄소는 이러한 spinel층에서 확산 속도가 급격히 감소하여 산화막과 금속의 경계면에 침적되고 이러한 탄소 침적층은 산화 온도가 증가할수록 증가하는 것을 볼 수 있다 여기에서 Fig. 9의 AES profile을 살펴보면 탄소층에서의 금속 원소의 확산 속도를 비교할 수 있다. Fe의 경우에는 탄소층에서 상대적인 분율이 급격히 감소하는 경향을 보이고 있으나 Ni와 Co의 경우에는 완만하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이로써 탄소층에서의 확산속도가 Fe가 가장 빠르며 나머지 두 원소인 Ni와 Co는 상대적으로 낮은 확산 속도를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한 탄소 침적층은 온도가 증가할수록 급격히 두께가 증가한다. 그러므로 상대적으로 탄소 침적층에서의 확산 속도가 빠른 Fe가 탄소 침적층과 산화막의 경계면에서 다른 금속 원소보다 상대적인 분율이 증가되는 부분이 형성되고 이 부분에서 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성된다고 판단된다.

4. 결 론

기습된 $\text{N}_2(\text{N}_2\text{-}2.3\%\text{H}_2\text{O})$ 분위기에서의 Kovar의 산화는 air 분위기에 비하여 낮은 산화정향을 보인다. 이러한

가습된 N_2 분위기에서의 산화는 확산에 의해 지배되는 반응이며, 이 때의 산화 활성화 에너지는 25.1 kcal/mol이다. Kovar 산화의 주 생성물은 spinel과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이며 산화 온도에 따라 600°C까지는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 상대적인 비율이 감소하다가 600°C이상에서는 다시 증가하는 현상을 보이고 있다. 이는 산화막과 금속 사이에 새로운 층인 탄소 침적 영역의 생성 및 성장 때문이다. 생성된 탄소 층은 접합에 불리한 다공성 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 상대적인 분율을 증가시키고, 유리화 접합시에 결함 발생의 원인이 되므로 탄소는 산화 공정 전에 제거되어야 한다. 600°C에서 형성된 Kovar 산화막은 낮은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 상대적 분율을 가지며 1 μm 이하의 얇고 균일한 막을 형성하여 Kovar-to-glass 접합에 적합하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부(주)경보정밀에서 지원한 KIST 2000 사업의 일부로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한 Micro TGA를 사용을 도와주신 성균관대 이등복 교수님께도 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1 "Standard Specification for Iron-Nickel-Cobalt alloys for Metal-to-Ceramic Sealing Applications," *ASTM Designation* : F-1466-93.
2. N. Bandyopadhyay, S. Tamhankar and M. Kirschner, "One-Step Matched Seal : New Process for Manufacturing Hybrid Micro Circuit Package," *ASM International (USA)*, 41-47 (1989).
3. N. Bandyopadhyay, S. Tamhankar and M. Kirschner, "Process Condition Hermetic Sealing of Kovar to Borosilicate Glass," *Advances in Ceramics Vol 26, Ceramic Substrates and Packages for Electronic Applications*. Edited by M. F. Yan, K. Miwa, H. M O'Bryan Jr. and W. S Young, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1989
4. A. P. Tomsia, J. A. Pask and R. E. Loehman, "Glass/Metal and Glass-ceramic/Metal Seals," *ASM International, Engineered Materials Handbook, Vol. 4 : Ceramics and Glasses (USA)*. pp.493-501 1991.
5. R. P. Abendroth, "Oxide Formation and Adherence on an Iron-Cobalt-Nickel Glass Sealing Alloy," *Materials Res. and Sids.*, 5 459-466 (1965).
6. R. A. Piscitelli, F. N. Bradley and S. K. Rhee, "Oxidation of Fe-29Ni-17Co Alloy," *J. Electrochem. Soc.*, 123(6), 929-933 (1976).
7. J. J. Schmidt and J. L. Carter, "Using Nitrogen Based Atmosphere for Glass-to-Metal Sealing," *Met. Prog.*, 7. 29-34 (1985).

8. D. R. Gaskell, Introduction to the Thermodynamics of Materials Third Edition, pp 329-332. Taylor & Francis, New York, 1995.
9. 우지호, 이동복, 장희석, 박상환, "Ag-Cu-Ti 브레이징 합금의 산화거동." *요업학회지*, **35**(1), 55-65 (1998).
10. P. Mayer and W. Cohen, "Diffusional Growth of Cobaltous-Ferrous Oxide Scale on Cobalt-Iron Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, **121**(4), 539-543 (1974).
11. A. D. Dalvi and W. W. Smeltzer, "Diffusion Model for Oxidation of Ni-Fe Alloys at 1000°C," *J. Electrochem. Soc.*, **121**(3), 386-394 (1974).