

가습된 N₂/H₂ 혼합가스 분위기에서의 Kovar 산화 거동

김병수 · 김민호* · 김상우* · 최덕균 · 손용배*

한양대학교 세라믹공학과, 서울 성동구 행당동 17

*한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터, *서울 동대문구 청량우체국 사서함 131

The Oxidation of Kovar in Humidified N₂/H₂ Atmosphere

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

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

*Ceramic Processing Research Center, KIST P. O Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650

초 록: 저열팽창성 금속인 Kovar 표면을 유리와 접합하기에 적합한 spinel을 주상으로 하는 균일한 산화막을 형성할 수 있도록 N₂/H₂에 H₂O가 첨가된 분위기에서의 산화 거동에 대하여 조사하였다. Kovar 산화는 확산에 의해 지배되는 공정이며, 이때 산화 활성화 에너지는 31.61 kcal/mol 이었다. 600°C에서 열처리한 결과 spinel을 주상으로 하는 0.5 μm이하의 연속적이고 균일한 외부 산화막을 얻을 수 있었다. TEM 분석 결과 격자 상수가 7.9 Å인 spinel 임을 확인할 수 있었다. 그러므로, 가습된 N₂/H₂ 분위기에서 산화한 Kovar는 유리와 접합에 적용 가능할 것으로 판단된다.

Abstract: In order to form a uniform oxidation layer of spinel phase on Kovar which helps the strong bonding in Kovar-to-glass sealing, the humidified N₂/H₂ was used as an oxidation atmosphere. The oxidation of Kovar was controlled by diffusion mechanism and the activation energy was 31.61 kcal/mol at 500~800°C. After oxidation at 600°C, the external oxidation layer was below 0.5 μm thick. According to TEM analysis, oxidized Kovar was spinel its lattice parameter of 7.9 Å. Oxidation of under 600°C and in a humidified N₂/H₂ atmosphere, Kovar was found to be appropriate 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, Mn, Zr, Ti, C 등을 미량 함유하고 있는 합금이다.¹⁾ Kovar는 저열팽창 금속으로서 25~550°C에서 4.6~5.5 × 10⁻⁶/°C의 열팽창 계수를 갖는다.²⁾ Kovar는 wire, rod, bar, strip, sheet, tube 형태로 성형하여 알루미늄과 함께 금속-세라믹 브레이징에 사용되며 진공 전자 부품 등 현재 제반 전자부품 패키징에서 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 인장 응력

을 최소화하여 강한 접합을 얻게 된다.³⁾ 그러므로 접합 특성을 결정하는 가장 중요한 요인이 금속 표면에 형성시키는 산화막의 두께, 균일성 등이다. 지금까지 Kovar 산화에 관한 연구 결과들이 발표되었으나, 주로 air 분위기에서의 산화현상에 관한 연구가 대부분이었다.^{4,5)}

Air에서의 Kovar의 산화는 air에 포함된 O₂와 H₂O가 모두 산화에 기여하는데 외부 공기의 습도에 따라 air에 포함된 H₂O의 양이 변하므로 일정한 산화분위기를 형성하지 못하기 때문에 균일한 특성을 갖는 유리-금속 접합에 적합하지 못하다. 또한, O₂ 분위기에서의 산화는 산화 속도가 너무 빠르기 때문에 두꺼운 산화막이 형성되고 충분한 입계 내부 산화막이 형성되지 못하기 때문에 이 또한 유리-금속 접합에 사용되기에는 적합하기 못하다.⁶⁾

또한, 유리-금속 접합에서 Kovar내에 존재하는 탄소의 제거가 중요하다. 왜냐하면, 일반적인 유리 접합에서 금속에 존재하는 탄소는 유리-금속 접합의 계면에 CO₂ 또는 CO로 이루어진 기공 결합을 형성하기 때문이다. 이러한 기공의 존재는 유리-금속 접합의 강도를 저하시키므로 반드시 제거해야한다. 탈탄 공정은 일반적으로 높은 수소 농도의 분위기에서 수행한다. 탈탄 공정을 수행하는 온도는 유리-금속 접합 온도보다 높은 영역에서 진행하며 일반적으로 1100°C에서 15분 유지하여 탈탄 공정을 완료한다.^{7,8)}

본 연구는 N₂/H₂ 가스 분위기에서의 Kovar 산화에 대하여 고찰하였다. 이는 산화 온도에서의 H₂O의 분해(식 1)에 의해 생성된 O₂를 이용한 산화로 낮은 산화속도를 유지할 수 있으므로 균일하고 spinel로 이루어진 얇은 산화막을 얻을 수 있기 때문이다.



금속 산화에서 H₂O를 사용하는 이유는 첨가량의 조절이 쉽고 금속 표면에 접합력이 강하고 균일한 산화막을 형성시킬 수 있기 때문이다.⁶⁾ H₂O의 함유량은 bubbler의 온도 조절을 통하여 쉽게 제어할 수 있으며 또한 산화 온도에서의 분해압을 이용하여 산화 온도에서의 산소의 함유량을 결정할 수 있게 된다. 또한 질소에 소량의 H₂를 포함한 혼합 기체를 사용하는 이유는 산화 온도에서 로 내로 유입되는 air를 차단하기 위해서이다. 질소에 포함된 수소는 유입된 산소와 결합하여 H₂O를 형성하여 산소가 산화에 직접적으로 영향을 미치는 것을 방지한다.⁶⁾

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 Kovar 시편은 평균 입경이 80 μm 이고 표면적이 0.5377 cm²인 성형체를 사용하였다. Kovar는 시편 표면에 존재하는 유기물질 및 불순물을 제거하기 위하여 TCE(trichloroethylene)에 10분간 침적시키는 탈지 공정을 행한 후 시편을 튜브로에 장입하고 진공으로 2회 purging 한 후 탈탄 공정을 수행하였다. 본 실험에서는 수소분위기에서 1100°C, 20분 유지하여 탈탄 공정을 수행하였다. 탈탄 공정을 수행한 시편을 튜브로에 장입하고 다시 진공으로 2회 purging 한 후 산화를 진행하였다. 산화는 N₂/H₂의 혼합 기체를 20°C 증류수를 통하여 bubbling 시켜 2.3%의 H₂O를 함유한 N₂/H₂ 혼합 가스 분위기에서 진행하였으며, 가스의 유속은 300 cc/min으로 하였다. 이러한 실험 공정의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

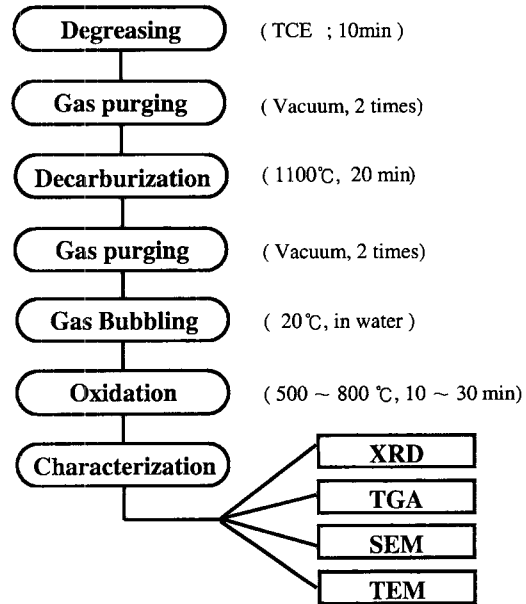


Fig. 1. Schematic diagram of experimental processes.

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

생성된 산화막의 특성은 TGA, XRD, SEM, TEM을 이용하여 분석하였다. TGA를 사용하여 산화 무게 증가량을 측정함으로써 산화 기구를 규명하였고, XRD로 산화 생성물의 결정상을 분석하였으며, SEM으로 금속과 산화막의 계면 형태를 분석하고 TEM를 통하여 형성된 산화막의 형태와 산화 생성물을 규명하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화분위기

튜브로에 유입된 H₂O는 산화 온도에서 일부가 H₂와 O₂로 분해되고 이 때의 반응 계수 K_p는 식 (2), (3)으로 나타낼 수 있다.⁹⁾

$$\ln K_p = \frac{239,000}{RT} + \frac{8.14 \ln T}{R} - \frac{9.25}{R} \quad (2)$$

$$K_p = \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \quad (3)$$

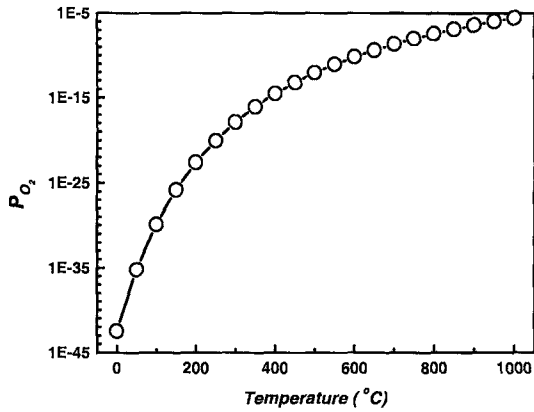


Fig. 2. The change of partial pressure of water bubbled oxygen at 20°C.

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 (2), (3)에 의해서 온도에 따른 PO₂를 구하면 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다.⁸⁾

Fig. 2의 그래프에서 보면 열처리 온도에 따라서 PO₂가 점진적으로 증가함을 볼 수 있다. 또한, bubbling되는 증류수의 온도를 조절함으로써 질소에 포함된 H₂O의 양을 조절하여 산화 온도에서의 산소의 분압을 조절할 수 있다. 본 실험에서는 증류수의 bubbling 온도를 20°C로 고정하여 실험을 수행하였다.

3.2 산화 기구

Kovar의 산화는 확산에 의해 지배되는 공정이며 이 때의 산화 활성화 에너지는 산화 분위기, 시료 내에 잔존하는 불순물의 양, 입경의 크기 등에 영향을 받는다고 보고되었다.⁵⁾ 그러므로 시료에 따라 산화 활성화 에너지의 차이가 발생하게 되므로 산화 실험 이전에 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 제곱근에 비례하며 이는 식 (4)으로 표현할 수 있다.

$$\Delta W^2 = Kt \quad (4)$$

여기에서 ΔW는 산화 무게 증가량, t는 유지시간, K는

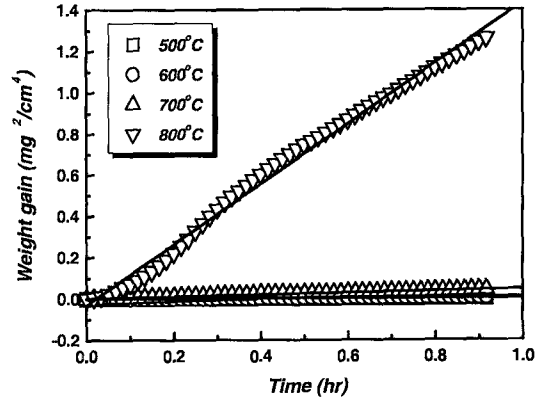


Fig. 3. Weight increase by oxidation as a function of temperature at humidified N₂-H₂ atmosphere.

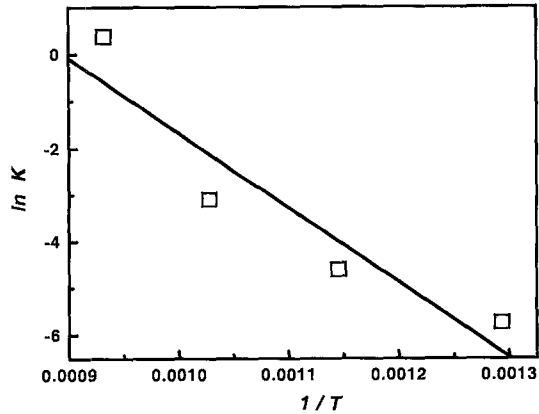


Fig. 4. Arrhenius plot of Kovar oxidation at humidified N₂-H₂ atmosphere.

상수이다. 즉, Kovar가 위의 식을 만족하므로 Kovar 산화는 확산에 의해 지배되는 공정임을 알 수 있다.¹⁰⁾ 또한 Fig. 3에서의 직선의 기울기가 각 온도에서의 K_p값을 의미한다. 이를 통하여 각 온도에서의 K_p값을 구하면 500, 600, 700, 800°C에서 각각 0.00321, 0.00995, 0.04522, 1.46483이다. 여기서 포물선 속도 상수 K_p값은 식(5)로 표현된다.

$$K_p = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

$$\ln K_p = \ln K_0 - \frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

그러므로 식 (8)로 변형할 수 있고, ln K_p와 1/T의 그래프에서 직선의 기울기를 이용하여 산화 활성화 에너지를 구할 수 있다. 이를 Fig. 4에 나타내었다. 이러한

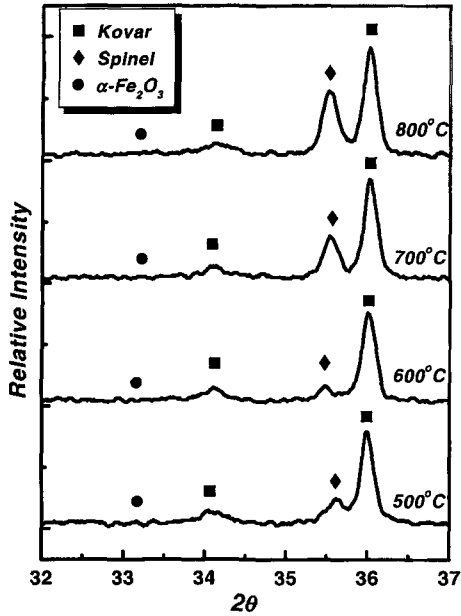


Fig. 5. XRD pattern of Kovar oxidation layer treated for 20 min as a function of temperature.

방법으로 계산된 산화 활성화 에너지는 31.61 kcal/mol 이었다.¹⁰⁾

3.3 산화층 결정상 분석

Kovar의 주된 산화 생성물은 $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})_2\text{O}_4$ 조성의 spinel과 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 이다.⁴⁾ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 는 강도가 spinel에 비하여 현저히 낮고 다공성이며 산화막이 균일하지 않은 단점을 가지고 있다.⁵⁾ 그러므로 Kovar의 산화생성물은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 양을 줄이고 spinel로 이루어진 산화막을 형성 해야한다. Spinel과 유리가 반응함으로써 견고한 접합을 이룰 수 있다.¹¹⁾

Piscitelli는 산화 온도가 증가할수록 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 양은 줄어들고 spinel의 상대적인 양은 증가한다고 보고하였다.⁵⁾ Kovar의 산화는 확산에 의해 지배되는 공정이므로 고온에서의 금속 원자의 금속 내의 확산 속도를 살펴보면 Fe가 가장 높고, 다음은 Co, Ni 순으로 확산 속도의 차이가 있다. 1200°C에서 Fe의 확산 속도는 Co의 약 1.6배이며¹²⁾ 1000°C에서 Fe의 확산 속도는 Ni의 약 3배로 보고되어 있다.¹³⁾ 이는 (Fe, Co)O, (Fe, Ni)O계에서 측정된 것이다. 그러므로 산화가 진행됨에 따라 시료의 표면에

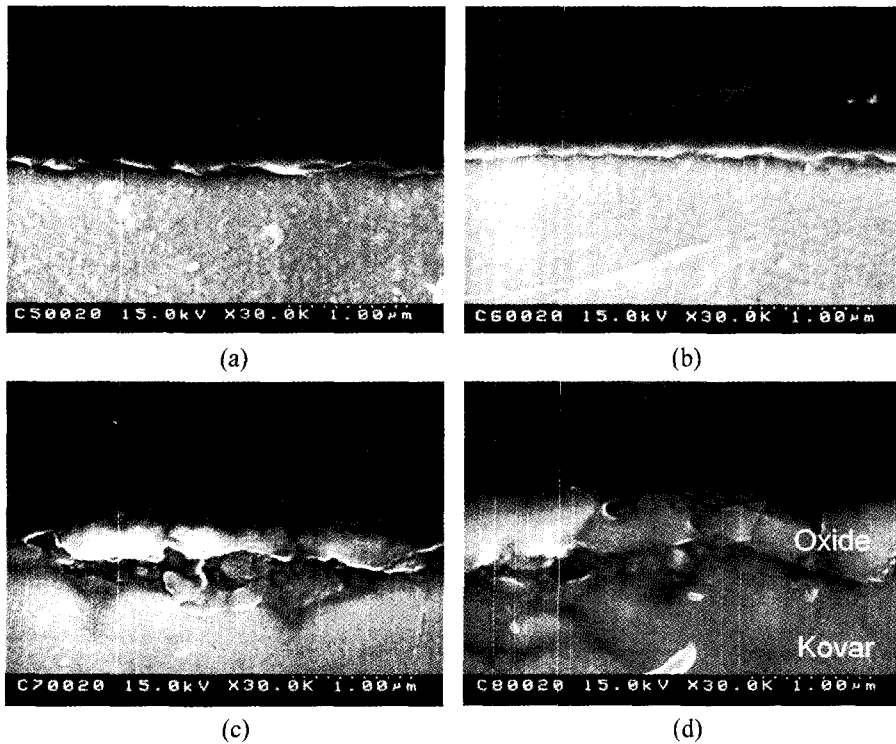


Fig. 6. SEM photographs of interface oxidation layer of Kovar after heat treatment for 20 min at (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

Ni와 Co보다 Fe의 함량이 점점 증가하게 되고 이 때문에 보다 안정한 spinel을 형성하지 못하고 α-Fe₂O₃를 형성하게 된다. 그러나 산화 온도가 증가할수록 세 금속 원소의 확산 속도의 차이가 줄어들게 되어 spinel의 상대적인 양이 증가한다고 보고하였다.⁵⁾

Fig. 5는 각 온도에서 유지 시간의 변화에 따른 XRD 패턴이다. Kovar 산화물 중 spinel의 주 피크는 35.56°이며 α-Fe₂O₃의 주 피크는 33.18°이다.⁴⁾ 가습된 질소 분위기에서 산화를 수행한 시편에서는 약 10~30%의 α-Fe₂O₃가 존재하였으나⁸⁾ 가습된 N₂-H₂ 분위기에서 산화를 수행한 시편에서는 산화 온도가 증가할수록 산화물의 양이 증가하므로 spinel의 주피크가 증가함을 볼 수 있었으나, α-Fe₂O₃의 피크는 존재하지 않았다. 이는 유입된 산소의 양의 감소로 인한 산화 속도의 둔화 때문인 것으로 판단된다. 소량의 H₂O의 함유에 의해서 산화 온도에서의 air leak의 방지 효과 또한 산소의 유입량 감소 요인으로 작용한 것으로 판단된다.⁶⁾

3.4 미세구조 분석

Kovar 산화시에 산화막은 외부 산화막과 입계내부산화(intergranular oxide)막으로 구분된다. McCirmick와 Zakraysek는 좋은 접합을 위해서는 산화막 두께는 약 2.0~6.5 μm가 적당하며 이보다 작을 경우 산화막이 유리에 완전히 용해되어 금속과 유리가 직접적으로 접하게 되어 약한 접합이 형성되고 산화막의 두께가 클 경우 산화막 자체적으로 작은 전단 응력을 가지고 있고 유리가 산화물과 완전히 확산 용착되지 않고 산화막이 접합 후에 유리 및 Kovar 계면에 남게 되어 약한 접합을 이루게 된다고 하였다.⁶⁾ Kovar-유리의 접합에 적용하기 위한 Kovar 산화막의 조건은 표면이 균일하며 0.5 μm이하의 외부 산화막을 이루고 있는 것이 바람직하다.⁶⁾

Fig. 6은 각 온도에서 산화를 수행한 시편의 산화막과 Kovar의 계면을 보여주고 있다. 산화온도가 증가할수록 산화막의 두께는 급격히 증가한다. 또한 온도가 증가할수록 산화막의 균일성이 감소하며 700°C 이상에서는 외부 산화막의 두께가 0.5 μm 이상으로 유리와 접합시에

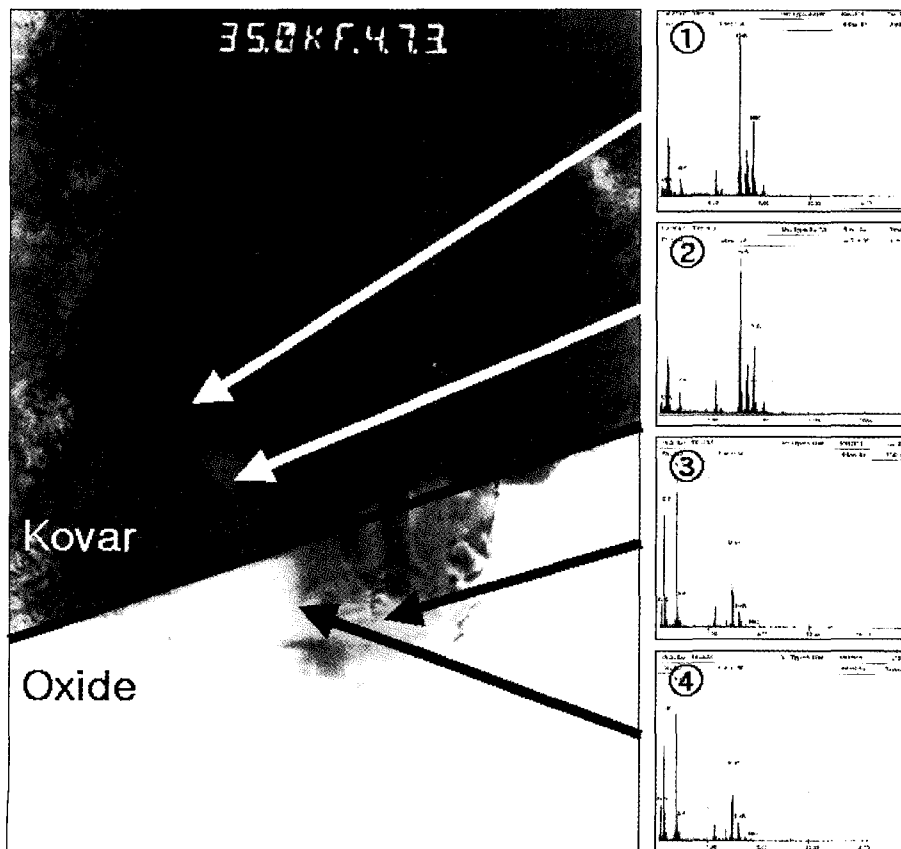


Fig. 7. TEM micrograph and EDS analysis of Kovar and oxidation layer interface after heat treatment for 20 min at 600°C.

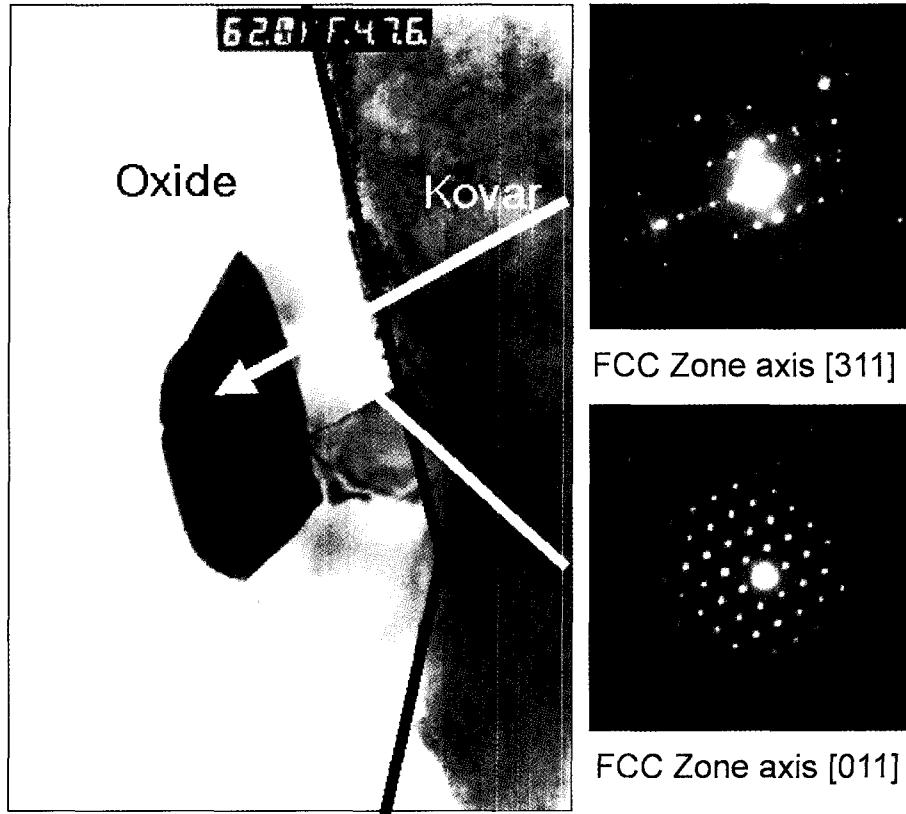


Fig. 8. TEM micrograph and SAD pattern of Kovar and oxidation layer interface after heat treatment for 20 min at 600°C

Table 1. The chemical composition of oxidation layer oxidized at 600°C for 20 min in humidified N₂-H₂ atmosphere

mol%	C	O	Al	Si	Mn	Fe+Co	Ni
①	0.0	2.6	0.0	9.3	0.0	32.4	25.7
②	0.0	3.2	0.0	9.6	0.0	32.2	26.0
③	10.8	37.4	33.7	3.8	11.8	2.1	0.4
④	8.0	37.4	36.3	3.6	12.3	2.1	0.3

접합 강도가 감소할 것으로 예상된다.

3.5 TEM에 의한 산화층 결정상 분석

Kovar 산화막과 Kovar 금속의 경계는 명확하게 구분되지 않고 금속 내부로 들어 갈수록 산소의 양이 줄어들게 되고 이 계면에는 산화물과 금속이 동시에 존재하게 된다. Fig. 7는 산화막 표면으로부터 금속내부까지의 EDS 패턴을 보여주고 있다. 각각의 영역에서의 정량 분석치는 Table 1에 나타내었다. 이 그림에서 보면 산소가 금속 내부로 계속 확산되어 있음을 알 수 있다. 또한 Kovar의 불순물인 Mn이 일정한 부분으로 분리되어 있

음을 알 수 있다.

Fig. 8는 Kovar 산화막의 TEM 영상과 각 부분에서의 극소 회절 분석(SAD) 패턴을 보여주고 있다. SAD 패턴 분석결과 두 부분 모두 spinel이었고 단지 결정 방향만이 다르게 존재하고 있었다. 각각의 격자 상수는 7.9 Å으로 계산되었다. 이는 α -Fe₂O₃가 존재하지 않고 단지 spinel만 나타난 XRD 결과와 일치한다.

4. 결 론

가습된 N₂/H₂ 분위기에서의 Kovar의 산화는 air 분위

기나 가습된 N₂ 분위기에 비하여 낮은 산화경향을 보인다. 이는 산화 분위기에서 산소의 양이 상대적으로 적기 때문이다. 이러한 가습된 N₂/H₂ 분위기에서의 산화는 확산에 의해 지배되는 반응(diffusion controlled reaction)이며, 이 때의 산화 활성화 에너지는 31.61 kcal/mol이다. Kovar 산화의 주 생성물은 spinel과 α-Fe₂O₃이나 가습된 N₂ 분위기에서 존재하던 α-Fe₂O₃는 가습된 N₂/H₂ 분위기에서는 존재하지 않았으며 XRD와 TEM을 통하여 확인 할 수 있었다. 또한 600°C 이하에서 산화를 수행한 시편은 표면이 균일하고 외부 산화막의 두께가 0.5 μm 이하로 전자 부품용 Kovar-유리 접합 기술에 적용할 수 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

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

참고문헌

1. "Standard Specification for Iron-Nickel-Cobalt alloys," ASTM Designation: F 15-98.
2. N. Bandyopadhyay, S. Tamhankar and M. Kirschner, "One-Step Matched Seal: New Process for Manufacturing Hybrid Micro Circuit Package," ASM International, 41-47 (1989).
3. "Standard Specification for Iron-Nickel-Cobalt alloys for Metal-to-Ceramic Sealing Applications," ASTM Designation: F 1466-99.
4. R. P. Abendroth, "Oxide Formation and Adherence on an Iron-Cobalt-Nickel Glass Sealing Alloy," *Materials Res. and Stds.*, 5, 459-466 (1965).
5. R. A. Piscitelli, F. N. Bradley and S. K. Rhee, "Oxidation of Fe-29Ni-17Co Alloy," *J. Electrochem. Soc.*, 123(6), 929-933 (1976).
6. J. J. Schmidt and J. L. Carter, "Using Nitrogen Based Atmosphere for Glass-to-Metal Sealing," *Met. Prog.*, 7, 29-34 (1985).
7. M. R. Notis, "Decarburization of an Iron-Nickel-Cobalt Glass Sealing Alloy," *J. Am. Cer. Soc.* 45(9), 412-416, (1962).
8. 김병수, 김민호, 김상우, 최덕균, 손용배, "가습된 질소 분위기에서의 Kovar (Fe-29Ni-17Co) 산화," *요업학회지*, 36(11), 1228-1234, (1999).
9. D. R. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials," Third Edition, pp. 329-332, Taylor & Francis, New York, (1995).
10. 우지호, 이동복, 장희석, 박상환, "Ag-Cu-Ti 브레이징 합금의 산화거동," *요업학회지*, 35(1), 55-65 (1998).
11. R. E. Loehman, "Interfacial Reactions in Ceramic-Metal Systems," *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 68(4), 891-896, (1989).
12. P. Mayer and W. Cohen, "Diffusional Growth of Cobaltous-Ferrous Oxide Scale on Cobalt-Iron Alloys," *J. Electrochem. Soc.*, 121(4), 539-543 (1974).
13. 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).