

## 低融點유리와 各種金屬과의 封着機構에 있어서 金屬酸化物의 役割

鄭 昌 柱

全南大學校 窯業工學科  
(1973年 11月 3日 接受)

### Role of Added Metal Oxide in the Adherence Mechanism of Low Melting Glass to Several Metal Seals.

Chang-Ju Jung.

Department of Ceramic Engineering, Chonnam National University

#### ABSTRACT

The role of added metal oxide in the adherence mechanism of low melting glass to several metal plates such as oxygen free high conducting copper, low carbon steel, chromium galvanized on copper, and stainless steel was investigated.

The metal oxides which added to glass were cupric oxide, ferric oxide, chromic oxide, and stainless steel oxide.

The glass to that various metal oxide were added, sealed with several metal plates in the electric furnace at 650°C for 5 minutes.

The results as follows:

- 1) The interfacial reaction was promoted and strong chemical bonding with glass and metals by which the surface energy was decreased showed excellent sealing by addition of metal oxide.
- 2) When the interfacial reaction of glass and metals was promoted by addition of metal oxide found out that various adherence mechanism were related to the sealing.
- 3) When the amount of metal oxide addition was 3-5% the excellent sealing was achieved.

#### 1. 緒 論

유리와 金屬의 封着技術은 白熱燈, 放電燈으로부터 眞空管, braun管, 特殊電子管 등의 製造와 더불어 發達하였고 電子工業이 隆盛하이질에 따라 急速하게 進歩하였다. 特히 封着技術은 極超短波眞空管等 높은 眞空度와 特殊性能을 必要로하는 管線의 製造를 爲하여 要求되여 所謂 氣密端子(hermetic seals)로서 transistor, 整流器, 水晶振動子 등의 case, 또 回路部分 濾波器 등의 電子工業部品이나 冷凍器 compressor의 電氣機器部分의 氣密封止에 利用되고 electro luminescence의 製造나 通常の 玻璃製品의 製造技術에 이르기까지 多

方面에 應用되고있다.

이러한 封着의 機構는 여러가지로 說明되고 있다. 卽 유리와 金屬의 境界面의 凹凸에依하여 兩者가 서로 機械적으로 固着된다는說<sup>1,2)</sup>, 유리중에 溶解되어있는 金屬酸化物이 電氣化學적으로 還元되어 基板에 析出한 結晶인 dendrite가 마치 金屬이 유리에 뿌리를 박은 것처럼 生長하여 兩者를 結合한다는說<sup>3,4)</sup>, 封着에 있어서 基板의 表面酸化物이 유리중에 溶解하고 이것이 유리의 網目構造中에서 修飾酸化物로 作用하여 網目構造中의 酸素橋를 切斷하여 그 結果로 網目構造強度를 低下시키고 切斷된 結合手는 金屬基板側에 向하게 되기 때문에 유리와 基板의 化學的結合을 促進하여 結合한다.

는說<sup>5)</sup>, 金屬基板과 유리사이에 介在하는 金屬表面酸化물이 유리 및 金屬의 兩쪽에 結合하여 間接的으로 유리와 基板이 結合된다는說<sup>6,7)</sup> 등이 알려져 있다.

그러나 유리와 金屬의 封着機構에 관한 最近의 解釋은 여러가지 方法으로 酸化處理한 金屬基板上的 金屬酸化물이 유리와 金屬의 中間에 介在하여 前述한 여러 結合說에 寄與<sup>8)</sup>하는 것으로 알려져 있다. 金屬基板의 酸化處理는 金屬板을 大氣中, 濕潤水素中 또는 調節된 雰囲気中에서 高溫酸化하여 酸化물皮膜을 形成하는 方法이 매우 까다롭게 行하여지고 있다.

앞서 指道한바의 여러가지 封着機構에 있어서는 金屬表面의 酸化물皮膜이 極히 重要な 役割을 하고있음이 確實하고 特히 유리와 金屬과의 遷移層에 있어서의 金屬酸化물의 擴散의 程度가 封着強度等에 큰 影響을 끼치고 있음이 確實하다.

著者は 金屬基板은 酸化處理하지않고 低融點 유리에 封着하려고 하는 金屬酸化물을 미리 유리中에 添加하여 熔融해서 유리를 만들어 酸化물皮膜이 全혀 없는 淸淨한 金屬과 封着하면 유리中에 미리 添加한 金屬酸化물로 하여금 前述한 金屬表面酸化물의 役割을 相當케 함으로써 유리와 金屬間의 熱擴散이 甚히 促進될것

이고 또 이때 界面 energy 가 減小되기때문에 보다 강한 化學結合이 일어나고 이로인하여 化學的變化가 甚할수록 金屬基板의 表面狀態에 影響을 끼쳐서 程度의 差異는 있으나 機械的結合과 dendrite 結合이 封着에 關與하여 適當한 遷移層이 形成되어 比較的 容易하게 堅固한 封着이 이루어질 수 있으리라 推論하였다.

그래서 本實驗에서는 金屬基板의 酸化處理는 하지않고 低融點유리에 封着하려고하는 金屬의 酸化물을 미리 添加하여 熔融해서 유리를 만들고 酸化물皮膜을 認定할수 없도록 淸淨處理한 金屬基板과 封着하였다. 이 封着體의 接觸角과 封着強度를 比較하였고 金屬顯微鏡으로 封着斷面을 觀察하였으며 유리에 添加하였던 金屬酸化물의 封着過程中的 化學變化를 X 線廻折分析하여 유리에 添加한 金屬酸化물의 封着機構에 있어서의 役割을 檢討하였다.

## 2. 試 料

### 2-1 使用材料

本實驗에 使用한 PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 系低融點유리와 金屬基板의 成分組成 및 性質은 Table 1, Table 2 와 같다.

Table 1. Chemical composition and properties of glass.

Composition (wt%)					Thermal Expansion Coefficient $\alpha \times 10^{-7}$ (cm/cm) (25~330°C)	Softening Point (°C)
PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO		
79.84	5.85	4.88	4.77	4.60	94.5	110

Table 2. Chemical composition and properties of metals.

Metal	Composition (wt%)	Therm. Exp. Coeff. $\alpha \times 10^{-7}$ (cm/cm) (25~350°C)
Cu	Si<0.05, S<0.03, Mn<0.4, Fe<0.08, Cu bal.	152
Fe	Mn:0.23, P:0.04, S:0.03, C:0.07, Fe bal.	127
Cr	Chromium galvanized on Cu-plate	
Fe-Ni-Cr	Cr:18.7, Ni:9.3, Mn<2.0, Si:0.19, C:0.06, Fe bal.	96

Cu: Oxygen free high conducting copper (OFHC)

Fe: Low carbon steel

Fe-Ni-Cr: Stainless steel

Table 1. 에 表示한 유리를 120mesh以下로 粉碎하고 여기에 試藥級金屬酸化물을 Table 3과 같이 添加하여 充分히 混和合한後 白金도가니에서 1000°C 1時間加熱 熔融한後 熱膨脹測定用試料를 만든다음 冷水中에 投入하고 乾燥한後 200mesh 以下로 粉碎하여 試料로하였다. 그리고 Fe-Ni-Cr系 stainless steel 板을 900°C 로

加熱하여 表面에 生成된 酸化물을 擷取하여 위와같은 方法으로 試料유리를 製造하였다.

### 2-2 金屬基板의 處理

銅板은 ething reagent<sup>9)</sup>, 低炭素銅板 및 stainless steel 板은 pickling reagent<sup>10)</sup>로 處理한다음 水洗, 弱은 알카리 溶液으로 씻고 水洗하여 酸化물皮膜이 없

Table 3. The amounts of metal oxide added to glass.

Added Oxide	Wt % of Oxide in Glass.				
CuO	3	5	10	15	20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	5	10	15	20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	5	10	15	20
Stainless Steel Oxide*	3	5	10	15	20

\* Oxidized in the air by heating at 900°C to obtain the stainless steel oxide.

음을 醜認하고 trichloroethylene 中에 담구었다가 封着에 供하였다. 이 金屬基板의 크기는 40mm×30mm이다.

3. 實驗 方法

3-1. 유리의 金屬基板과의 封着

Table 1과 Table 3의 유리와 amyl acetate에 nitrocellulose 1.5%를 溶解시킨 粘着液을 섞어 500mgr, φ10 mm의 圓盤形으로 成形하여 金屬基板과 封着하였다. 이때 各金屬基板에는 同系酸化物이 添加되지 않은 유리와 添加된 유리를 封着하여 系列마다 6個의 試片을 製作하였다. 封着은 眞空中과 窒素中에서 行한 報告<sup>7)</sup>가 있으나 現場에서는 空氣中에서도 封着이 行하여 質을 考慮하여 電氣爐中에서 650°C 5分間 封着하였다. 이때의 封着條件을 各系列의 試片이 可及의 同一하게 하기爲하여 同系列의 6個의 試片을 同時에 封着하였다.

3-2 金屬酸化物을 添加한 유리試料의 熱膨脹測定

Kanetzu HT型(日製)(容積4KW, 電壓60V, 電流 66 A) dilatometer로 5°C/min로 測定하였다.

3-3 封着部의 接觸角測定 및 封着強度比較

接觸角은 試片의 封着部를 dial gauge로 實測하여 投影하고 垂直하는 二方向에서 測定한 4點의 平均値를 求하였다.

封着強度는 定量的測定이 困難하여 各系列別로 一定한 壓力으로 一定한 子부림을 갖도록 壓搾하여 子부러진 試片에서의 유리의 剝落狀態를 觀察比較하므로써 定性的으로 試驗하였고 剝落된 金屬基板의 表面도 아울러 觀察比較하였다.

3-4. 封着斷面의 金屬顯微鏡 觀察

封着된 試片을 phenol系合成樹脂로 mounting하여 樹脂하고 二斷面을 Union Optical(日製) 金屬顯微鏡으로 觀察하였다.

3-5. 線廻折分析

X-線廻折分析은 Shimadzu VD-I型 X-ray diffractometer를 使用하여 粉末法에 依하였다.

4. 結果 및 考察

4-1. 熱膨脹測定

各試料에 對한 熱膨脹測定結果는 Fig.1과 같다.

熱膨脹은 유리에 CuO를 添加할때는 增加하고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加할때는 減小하였는데 이 酸化物들은 유리構造에 까지는 影響을 끼치지 않는 것 같고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加하면 添加量이 적을때는 減小하였다가 添加量이 많아지면 增加하는데 이는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 유리中에 溶込하면 中間酸化物로서 網目形成酸化物과 網目修飾酸化物이 平衡狀態로 共存하기때문<sup>11)</sup>에 基礎유리의 構造에 變化를 일으켜 熱膨脹에 影響을 끼치는 것으로 생각된다.

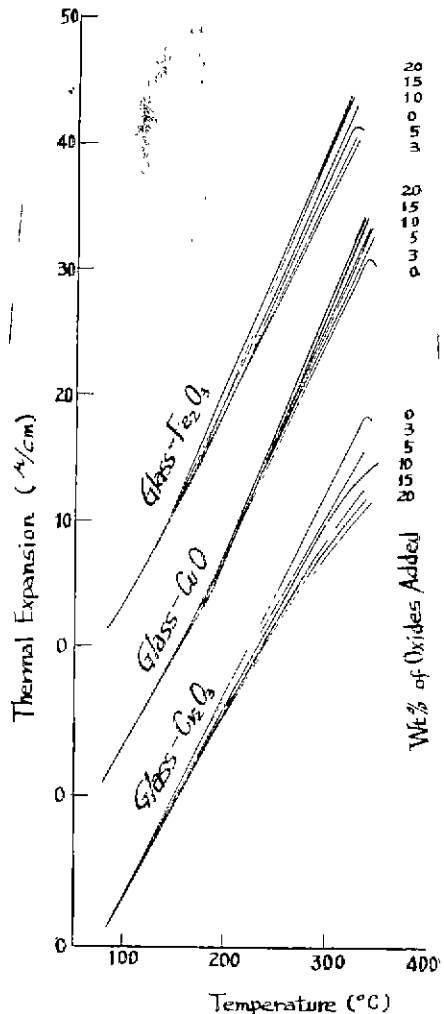


Fig 1. Effect of oxide additions on the thermal expansion of glasses.

4-2. 接觸角測定 및 封着強度比較

接觸角測定の 結果는 Fig. 2와 같다.

鍍金된 Cr板에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加한 유리를 封着한 系列以外에는 3~5%의 金屬酸化물이 添加되면 接觸角은 其中極小値를 나타냈으며 接觸角이 적을것일수록 封着面積이 넓어지고 wettability가 良好함을 나타내는데 이는 Pask<sup>9)</sup>나 Kingery<sup>12,13)</sup> 등의 報告와 一致하고 金屬酸化물과 基板과의 強한 化學結合과 유리와 基板間의 界面反應의 促進에 依한 界面 energy의 低下때문에 나타나는 것으로 思料된다. stainless steel은 위 두 境遇의 中間的傾向을 나타내는데 이것은 Pask<sup>9)</sup>나 久世<sup>11~16)</sup> 등이 報告한바에 依하면 Fe-Ni-Cr系의 酸化皮膜은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(Fe·Mn)O·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 主成分이라 하였고 이로부터 유리아 添加한 stainless steel 酸化物이나 封着中에 若干

生成되었을 酸化皮膜이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 일것으로 推定되며 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加한때의 中間的인 傾向으로 나타났다고 推測된다.

封着強度의 相對的比較는 Table 4와 같다.

Table 4. Adherence strength

Substrate Metal	Added Oxide	Wt % of Metal Oxide Added in Glass					
		0	3	5	10	15	20
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B	A	A	B	C	C
Cu	CuO	B	A	A	A	B	C
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A	A	A	A	B	B
Fe-Ni-Cr	Stainless Steel Oxide	A	A	A	B	C	C

A: Exposure phenomena of metal surface < 1/3 of adherence area.

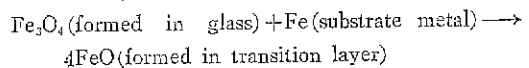
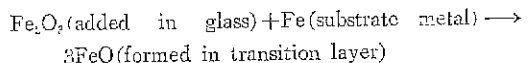
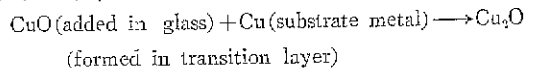
B: Intermediate phenomena of A and C

C: Exposure phenomena of metal surface > 2/3 of adherence area.

封着이 弱하던 유리가 金屬基板에서 完全히 剝落하고 封着이 強하던 유리는 變形에 依하여 개여지더라도 그 破片은 硬固하게 基板에 附着하고 理想的으로는 金屬面은 全然 露出되지 않아야 할것이며 中間的인 封着強度는 이들의 中間的인 狀態로 나타날것이다.

鍍金된 Cr板에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加한 유리를 封着한 系列以外에는 金屬酸化물이 一定量유리에 添加되면 封着強度가 相當한 程度增加하고 이는 接觸角의 傾向과 一致한다. 卽 接觸角이 적은 封着體는 封着強度가 높았으므로 金屬과 유리사이의 界面 energy가 酸化物添加로 低下되었으며 化學結合이 보다 促進된 狀態로 높은 封着強度를 나타낸것으로 判斷된다.

유리剝落面의 金屬基板의 表面을 觀察한바로는 Cr鍍金板에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 添加한 유리를 封着한 系列外에는 金屬酸化물이 添加된 封着體의 金屬基板의 侵蝕이 甚히 促進되었었다. 이는 封着中에 유리中의 酸化物과 金屬基板間의 熱擴散이 活潑하였음을 비롯하여 다음과같은 部分的化學變化에 依한것으로 보여진다.



上記의 反應들은 free energy (ΔG)<sup>17)</sup>의 減小을 나타내는것을 考慮하면 右同으로 進行됨이 確實하다.

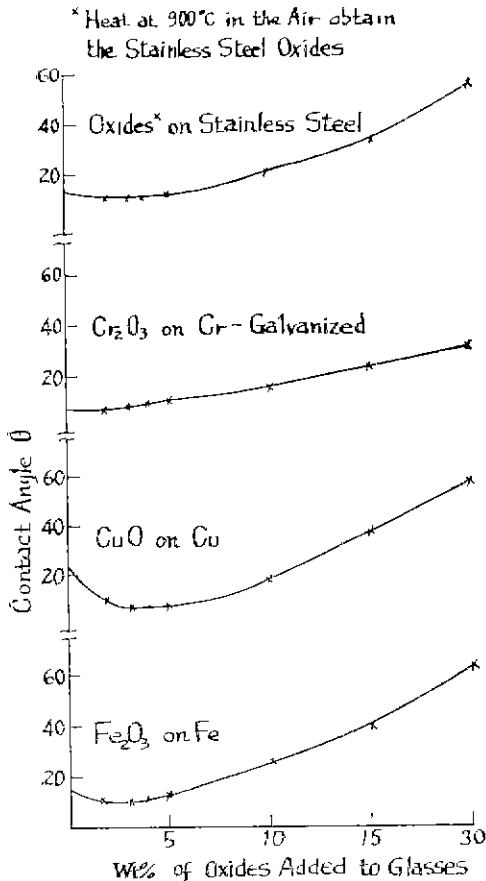


Fig. 2. Effect of oxide additions on the contact angle.

上記의 內容들을 綜合하여 構造的으로 보면 유리와 金屬基板사이의 初期의 狀態를  $[-M-M-O-Si-O-]$

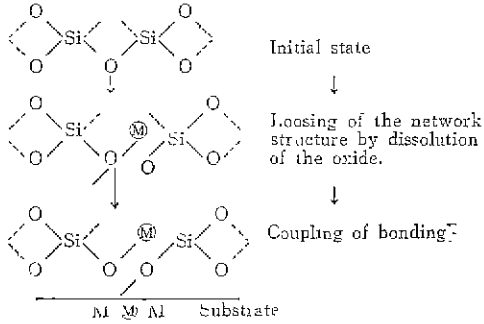


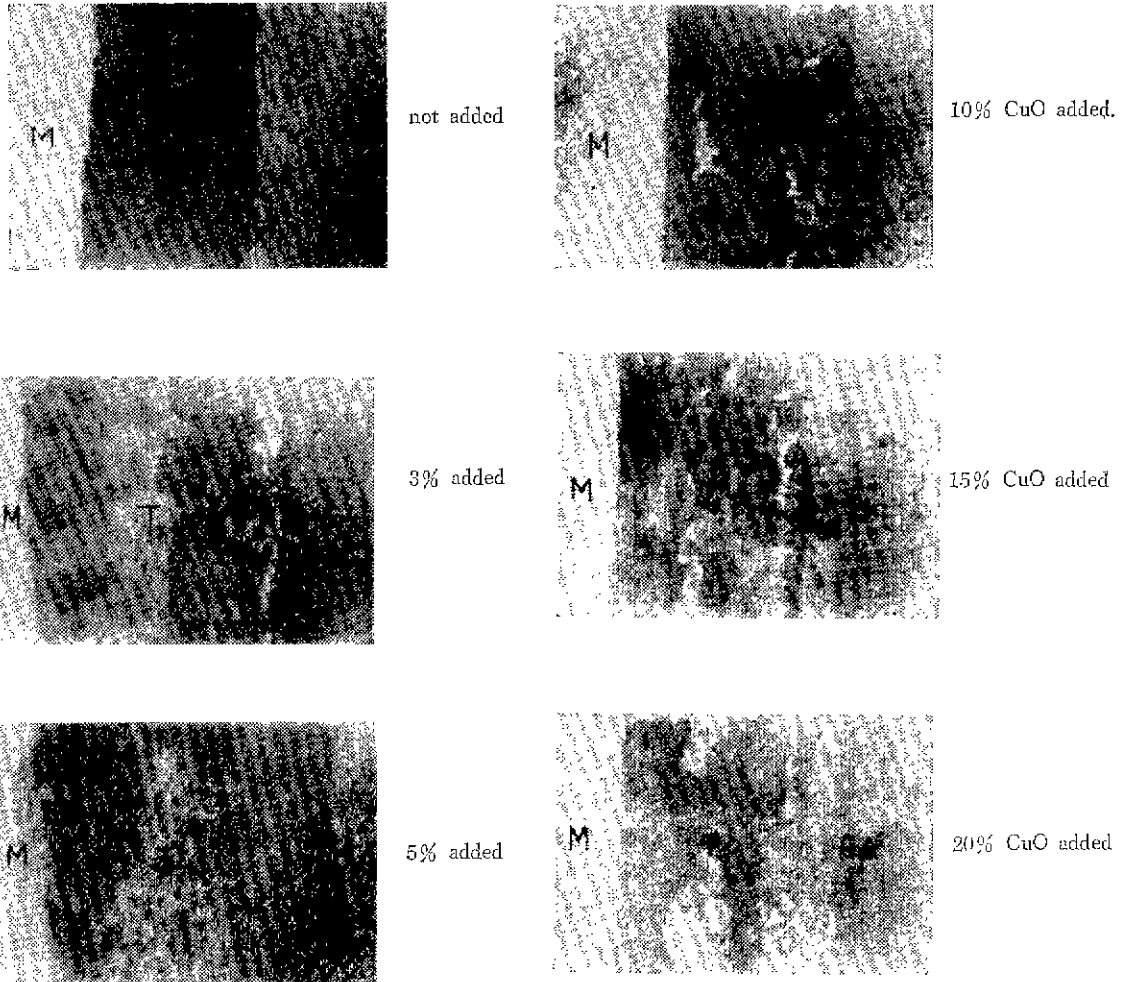
Fig. 3 Structural model of transition layer

$-O-$ ]라 한다면 이것이  $[-M-M-O-Si-O-]$ 인 中間的인 狀態를 거쳐서  $[-M-O-M-O-Si-O-]$ 인 結合으로되면서 金屬酸化物이 低原子價로 變하는 構造的模型을 Fig. 3. 과 같이도 생각할 수 있을것 같다.

4-3. 金屬顯微鏡觀察

金屬顯微鏡觀察結果는 酸化物添加量에 따른 各系列의 封着斷面의 傾向이 비슷하였으므로 其中에서 보다 뚜렷하게 識別이되는 Cu와 CuO를 添加할 유리系列과의 結果를 Fig. 4에 顯示하였다.

金屬酸化物이 添加되지 않은 유리와 金屬의 封着에 있어서는 遷移層이 지나치게 뚜렷하여 主로는 抜離的 附着으로 金屬과 遷移層 또는 遷移層과 유리와의 封着 사이에 dendrite 같은 것은 볼수없었고 金屬酸化物을 3~



M: Metal T: Transition layer G: Glass

Fig. 4. Metallurgical microscopic aspect of glass (various Wt% CuO added) to Cu-plate seals. (×600).

5% 添加하였을때는 遷移層에 두相이 나타나는데 兩相은 Kingery<sup>10)</sup>가 報告한바와 같은 玻璃와 金屬과의 化學結合의 結果로 나타나는것이고 다른 한 相은 前記의 相과 玻璃의 境界部分에 있어서 添加된 酸化물을 仲介로하는 dendrite로 보여진다. 또 添加酸化물이 10% 이상일때는 緻密하지 못한 粗大한 dendrite結合으로 이루어지고 이傾向은 酸化물添加量이 增加할수록 顯著하게 나타난다. 이는 高鹽<sup>11)</sup>가 報告한 kovar와 玻璃(Corning 7052, 7040), dumet와 玻璃와의 封着에서 나타난바와 類似的한 結果이다. 이것은 前節에서 指摘한 化學變化의 結果라 생각된다.

#### 4-4 X線廻折分析

封着에 使用한 玻璃中에 미리 添加한 金屬酸化물의 化學變化를 檢討하기 爲한 X線廻折分析의 結果는 Fig 5 와같다.

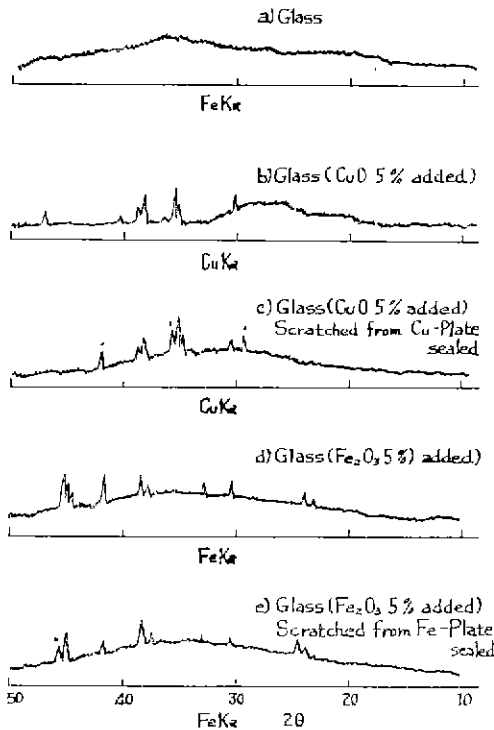


Fig 5. X-ray diffraction pattern

Fig 5-b)의 CuO 5% 添加한 玻璃가 封着後에는 Fig 5-c)에서  $d=3.020, 2.465, 2.135\text{\AA}$  등의  $\text{Cu}_2\text{O}$  特性 Peak 가 나타났고 Fig 5-d)에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5% 添加하여  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$  등이 나타난 玻璃가 封着後에는 Fig 5-e)에서  $d=2.486\text{\AA}$  등의 FeO 特性 peak 가 나타나고 있음은 앞서指摘한 化學變化를 이끈것으로 解析된다.

## 5. 結 論

$\text{PbO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  系 低融點玻璃와 Cu, Fe, Cr, Fe-Ni-Cr 合金等 金屬基板과의 封着에 있어서 玻璃에 添加된 金屬酸化물의 役割을 檢討한 바 다음의 結論을 얻었다.

1) 金屬酸化물添加로 玻璃와 金屬의 界面反應을 促進시키는 한편 金屬基板과의 강한 化學的結合으로 界面 energy 를 低下시킴으로써 良好한 封着이 이루어졌다.

2) 金屬酸化물添加로 玻璃와 金屬의 表面의 化學變化가 促進됨으로써 여러가지 封着機構가 程度의 差異는 있으나 封着에 關與하고 있는것으로 解釋된다.

3) 金屬酸化물의 添加量은 3~5%일때 가장 良好한 封着體가 얻어졌다.

本研究는 1973年度 文教部 研究助成費로 이루어졌으며 이에 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

#### References.

- 1) R. B. Adams & J. A. Pask: "Fundamentals of Glass to Metals Bonding VII, Wettability of Iron by Molten Sodium Silicate Containing Iron Oxide" *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (9) 430~433 (1961)
- 2) J. H. Partridge: "Glass to Metal Seals" Soc. of Glass Tech. p. 200 Sheffield England (1949)
- 3) G. R. Von Houten: "A Survey of Ceramic-to-Metal Bonding" *Ceram. Bull.* 38 (6) 301~307 (1959)
- 4) P. Coster: "Role of Adherence Oxides in the Development of Chemical Bonding at Glass-Metal Interfaces" *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1) 1~6 (1966)
- 5) J. A. Pask & R. M. Fulrath: "Fundamentals of Glass-to-Metal Bonding: VIII, Nature of Wetting and Adherence" *J. Am. Ceram. Soc.* 45 (12) 592~596 (1962)
- 6) 池田 豊: "ガラスと金屬の封着の機構" 日窯協 72 (2) 29-37 (1964)
- 7) 鮫島 治, 西山雅男: "ガラス對金屬封止における接觸機構" 日窯協 74 (10) 301~312 (1966)
- 8) F. D. Gaides & J. A. Pask: *Advances in Glass Technology: (VI) International Congress on Glass.* p. 548 Plenum Press, N. Y. (1962)
- 9) Taylor Lyman: *Metals Handbook* p 901 Am. Soc. For Metals (1958)
- 10) Taylor Lyman: *ibid*: p. 926, p. 1045.

- 11) 成瀬省 ガラス工學 p.207 共立出版 (1968)
- 12) W. D. Kingery: "Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramic Sealing" *Ceram. Bull.* 35 (3) 108~112 (1956)
- 13) M. Humenik & W. D. Kingery: "Metal-Ceramic Interaction; III, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems." *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (1) 18-23 (1954)
- 14) 久世孝, 岩井直次, 平澤康伸: "封着用 Fe-42Ni-6Cr 合金の 高温酸化" 日金屬學會誌 36 (11) 1141-1145 (1972)
- 15) 久世孝, 岩井直次, 幕内昭司: "封着用 Fe-42Ni-6Cr 合金の 高温酸化と ガラス封着性におよぼす 添加元素の 影響" 日金屬學會誌 37 (3) 272-278 (1973)
- 16) 久世孝, 岩井直次, 幕内昭司: "封着用 Fe-18Cr 合金の" 高温酸化と ガラス封着性" *ibid*: p. 278-283.
- 17) 日本化學會編: 化學便覽 p.742 丸善出版 (1958)
- 18) G. Economos & W. D. Kingery: "Metal-Ceramic Interaction; III, Surface Tension and Wettability of Metal-Ceramic Systems" *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (12) 403-409 (1953)